

SÉRIE A, N° 1744

N° D'ORDRE :

2610

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CHOONG SHIN-PIAW

1^{re} THÈSE. — SPECTRES DE BANDES DU SÉLÉNIUM, DU TELLURE ET
DE LEURS OXYDES DANS L'ULTRA-VIOLET.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *28* Octobre 1937 devant la Commission d'examen.

MM. E. BLOCH..... *Président.*

G. BRUHAT..... } *Examineurs.*
CROZE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

SÉRIE A, N° 1744

N° D'ORDRE :

2610

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CHOONG SHIN-PIAW

1^{re} THÈSE. — SPECTRES DE BANDES DU SÉLÉNIUM, DU TELLURE ET
DE LEURS OXYDES DANS L'ULTRA-VIOLET.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1937** devant la Commission d'examen.

MM. E. BLOCH..... *Président.*

G. BRUHAT..... }
CROZE..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
	A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIOT.
	Émile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
	Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD.
	GUILLET.	LESPIEAU.	LAPICQUE.
	PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY.....	T Physiologie comparée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles FABRY.....	T Enseignement de Physique.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND ..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT ..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÉS.....	Mécan. théor. des fluides
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR EUGÈNE BLOCH
Professeur à la Sorbonne

Hommage de profonde gratitude.

A MONSIEUR NY TSI-ZÉ

Directeur de l'Institut de Physique de l'Académie Nationale
de Peiping

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.

SPECTRES DE BANDES DU SÉLÉNIUM, DU TELLURE ET DE LEURS OXYDES DANS L'ULTRA-VIOLET

Par CHOONG SHIN-PIAW.

INTRODUCTION

La théorie des spectres de bandes ou spectres moléculaires est assez avancée aujourd'hui pour qu'il soit possible de déduire de l'analyse de ces spectres des renseignements précis sur les propriétés physiques et chimiques des systèmes qui les émettent (distances interatomiques, moments d'inertie, forces de liaison, énergies de dissociation, etc.). Il devient dès lors de plus en plus important de *comparer* les constantes moléculaires attachées aux molécules d'un groupe chimique déterminé. Cette comparaison permet de suivre à l'intérieur du groupe les variations des propriétés liées à la structure moléculaire. Si ces variations sont régulières, elles fournissent un contrôle précieux des interprétations qui sont à la base de nos analyses spectroscopiques, en même temps qu'elles confirment les relations qui sont déduites de l'analyse chimique. Même dans le cas où l'on constate des anomalies, il est intéressant de rechercher si ces anomalies se retrouvent dans tout le groupe des molécules formées d'atomes homologues.

Nous avons cherché à procéder à une comparaison de ce genre pour les différents spectres de bandes attachés aux molécules du *groupe du soufre*. Ce groupe comprend, outre

les molécules diatomiques « élémentaires » O^2 , S^2 , Se^2 , Te^2 , les molécules des monoxydes tels que SO , SeO , TeO , et nous y avons rattaché aussi, pour des raisons qui seront mises en évidence au cours de ce travail, les molécules triatomiques SO^2 , SeO^2 , TeO^2 .

Les spectres des *molécules diatomiques* O^2 , S^2 , Se^2 et Te^2 sont relativement bien connus, surtout les deux premiers, qui ont été étudiés depuis la région visible jusqu'à la région de Schumann. Pour les spectres du sélénium et du tellure nos connaissances expérimentales ne sont pas aussi avancées. Jusqu'ici on n'avait reconnu pour ces corps que des systèmes de bandes se trouvant tous dans le visible ou dans l'ultra-violet ordinaire. Nous avons cherché à étendre ces spectres jusque dans la région ultra-violette de Schumann, et obtenu des systèmes de bandes qui semblent bien être les homologues du système déjà connu de S^2 . Une anomalie propre à ce système et qui avait été signalée par Wieland, Wehrli et Miescher, se retrouve très nettement dans les systèmes ultra-violets lointains du sélénium et du tellure.

En ce qui concerne le spectre du *monoxyde* SO , son étude a été poussée très loin par divers expérimentateurs au cours de ces dernières années. Par contre, les spectres SeO et TeO restaient pratiquement inconnus. Nous sommes arrivés à photographier ces spectres soit en émission, soit en absorption et à montrer leur analogie générale avec le spectre SO . Divers problèmes concernant la structure de rotation et la structure isotopique restent encore imparfaitement résolus.

Le spectre de la *molécule triatomique* SO^2 a donné lieu à de nombreuses et importantes recherches, qui ont permis de fixer partiellement les constantes moléculaires de ce corps. Nous avons obtenu pour SeO^2 et pour TeO^2 des spectres de bandes entièrement nouveaux dont l'analyse vibratoire a été poursuivie assez loin pour permettre une comparaison instructive avec les résultats déjà connus pour SO^2 . Cette comparaison est intéressante non seulement parce qu'elle con-

firme l'analogie des trois bioxydes du groupe du soufre, mais aussi parce qu'elle permet un rapprochement entre le groupe des bioxydes et celui des monoxydes, rapprochement qui conduit à d'importantes conclusions chimiques.

J'ai divisé l'exposé de ces recherches en quatre chapitres. Le premier est destiné aux résultats obtenus sur les spectres de bandes de Se^2 et Te^2 , le deuxième aux résultats sur les spectres des molécules triatomiques SeO^2 et TeO^2 . Dans les troisième et quatrième chapitres sont respectivement consignés les résultats sur les spectres des molécules diatomiques SeO et TeO . Vers la fin du chapitre quatrième, on trouve aussi quelques remarques relatives à la corrélation entre les monoxydes et les bioxydes du groupe du soufre.

..

Ce travail a été fait à Paris au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure où M. Henri Abraham, Directeur du laboratoire, a bien voulu me permettre de travailler plusieurs années. Je tiens à lui offrir l'hommage de ma profonde gratitude. J'exprime ma respectueuse reconnaissance à M. Eugène Bloch, Professeur à la Sorbonne, qui a inspiré et suivi de très près mes recherches. Je remercie également M. Léon Bloch, Maître de Recherches, pour les conseils bienveillants qu'il m'a donnés au cours de mon travail.

Pendant toute la durée de mes recherches, M. Li Shou-Hoa, Vice-président de l'Académie Nationale de Peiping ; M. Li Lin-Yu, Recteur de l'Université Franco-Chinoise de Peiping ; M. Yuang Im-Kwang, ancien Directeur de la Section de Physique de l'Université Nationale de Pékin, et M. Ny Tsi-Zé, Directeur de l'Institut de Physique de l'Académie Nationale de Peiping, n'ont pas cessé de me prodiguer des encouragements. C'est pour moi un devoir et un plaisir de leur exprimer ici ma vive reconnaissance.

J'adresse enfin l'expression de ma gratitude à la « China Foundation » pour les subventions qu'elle m'a accordées et qui m'ont permis d'effectuer ce travail. Je dois également remercier l'Académie Nationale de Peiping, pour son aide efficace.

CHAPITRE PREMIER

Nouveaux systèmes de bandes du sélénium Se^2 et du tellure Te^2 dans l'ultra-violet lointain.

Introduction. — Les spectres moléculaires du sélénium et du tellure ont fait l'objet de l'étude de nombreux physiciens, notamment de Messerschmidt ⁽¹⁾, Rosen ⁽²⁾ et Désirant ⁽³⁾, Olsson ⁽⁴⁾, Nevin ⁽⁵⁾, Moraczewska ⁽⁶⁾ et Cordes ⁽⁷⁾ dans le cas du sélénium, Dobbie et Fox ⁽⁸⁾, Rosen ⁽⁹⁾ et ses collaborateurs, Przeborski ⁽¹⁰⁾, Olsson ⁽¹¹⁾, dans le cas du tellure. Rosen a été le premier à étudier la structure de vibration des spectres principaux de ces deux corps. Leur structure de rotation a été analysée d'une façon assez complète, particulièrement par Olsson. Jusqu'ici on a découvert plusieurs systèmes de bandes qui se trouvent tous dans le visible et dans l'ultra-violet ordinaire.

Nous nous sommes proposé de faire une étude systématique des spectres des vapeurs de sélénium et de tellure dans

(1) J. MESSEKRSCHMIDT. *Zeits. Wiss. Photo.*, **5** (1907), 249.

(2) B. ROSEN. *Zeits. Phys.*, **43** (1927), 69.

(3) B. ROSEN et M. DÉsirANT. *Bull. de l'Acad. Roy. Belg.*, **21**, (1935), 436 ; **21** (1935), 723.

(4) E. OLSSON. *Zeits. Phys.*, **90** (1934), 138.

(5) T. E. NEVIN. *Phil. Mag.*, **20** (1935), 347.

(6) M. MORACZEWSKA. *Zeits. Phys.*, **62** (1930), 270.

(7) H. CORDES. *Naturw.*, **25** (1937), 219.

(8) J. J. DOBBIE et J. J. FOX. *Proc. Roy. Soc.*, **98** (1920), 147.

(9) B. ROSEN, M. DÉsirANT et L. NEVIN. *Nature*, **137** (1936), 498 ; M. DÉsirANT et A. MINNE. *Comptes rendus* **202** (1936), 1272.

(10) A. PRZEBORSKI. *Zeits. Phys.*, **63** (1930), 280.

(11) E. OLSSON. *Zeits. Phys.*, **95** (1935), 215.

l'ultra-violet *lointain*. Cette région que l'on peut faire commencer conventionnellement vers 2 000 Å et qui comprend tout le domaine de Schumann, n'avait pas été explorée par nos prédécesseurs. Nous avons essayé de combler cette lacune en procédant par la méthode d'*absorption*. Nous avons découvert de la sorte plusieurs spectres d'absorption nouveaux du sélénium et du tellure dans l'ultra-violet lointain ⁽¹²⁾.

Montage expérimental. — La région explorée principalement est celle du spectrographe à fluorine, pour l'étude de laquelle nous disposons d'un appareil à prisme d'une dispersion de 18 Å par millimètre vers λ 1 840. Cet appareil à l'intérieur duquel on peut faire un bon vide en quelques minutes, est en service au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure depuis 1921 et il a déjà été décrit en détail par L. et E. Bloch ⁽¹³⁾. Pour la région d'absorption accessible au spectrographe dans l'air, c'est-à-dire pour les longueurs d'onde au-dessus de λ 1 975, des recherches complémentaires ont été effectuées à l'aide d'un petit appareil en quartz du type Féry, dont la dispersion est de 7 Å par millimètre vers λ 2 000. Enfin, pour les longueurs d'onde plus grandes que λ 2 260, les bandes ont été photographiées avec un grand spectrographe ordinaire en quartz, dont la dispersion moyenne pour la région étudiée est de 4 Å par millimètre.

Le fond continu nécessaire était fourni par un tube à hydrogène d'une puissance de 900 watts environ. Il était du modèle Chalonge et Lambrey, muni d'une fenêtre en fluorine.

Pour les mesures au-dessous de λ 2 200, j'ai employé comme spectre de repère le spectre d'étincelle de l'argent dont les longueurs d'onde ont été prises dans les listes

⁽¹²⁾ CHOONG SHIN-PIAW. *Comptes rendus*, 203 (1936), 239.

publiées par L. et E. Bloch ⁽¹³⁾ et Shenstone ⁽¹⁴⁾. La chambre d'étincelle était d'un type voisin de celle qu'a employée Lyman, munie d'une fenêtre concave en silice soufflée extrêmement mince. L'étincelle éclatait dans l'hydrogène à la pression atmosphérique, l'épaisseur de gaz à traverser avant l'entrée dans le spectrographe étant de 3 cm. environ.

Les plaques photographiques (Opta Lumière) étaient sensibilisées, suivant le procédé décrit par J. Terrien ⁽¹⁵⁾ par immersion dans une solution alcoolique saturée de salicylate de sodium, puis séchées.

Le tube d'absorption était un cylindre en silice de 10 cm. de longueur fermé par deux fenêtres concaves d'une épaisseur d'une dizaine de microns. Au milieu du tube, on avait soudé un petit tube recourbé parallèlement au tube principal. Ce petit tube servait à introduire le corps absorbant aussi bien qu'à relier le tube d'absorption à la pompe à mercure. Les fenêtres du tube d'absorption, pour minces qu'elles fussent, ont supporté la pression atmosphérique aussi bien à température élevée qu'à la température ordinaire. Leur transparence dans l'ultra-violet de Schumann était remarquable, bien qu'elle n'atteignît pas celle de la fluorine. Une pose de dix minutes était suffisante pour permettre d'obtenir le spectre de l'hydrogène jusqu'à 1450 Å environ.

Le sélénium et le tellure utilisés et qui étaient garantis spectroscopiquement purs, avaient été fournis par la maison Kahlbaum. On les distillait dans le vide plusieurs fois avant de les introduire dans le tube d'absorption et on ne garnissait ce tube que lorsqu'il avait été bien purgé des gaz occlus et complètement vidé. Cette précaution était indispensable pour éviter toute absorption parasite, surtout dans l'ultra-violet lointain.

⁽¹³⁾ L. et E. BLOCH. *Journ. Phys.*, **2** (1921), 229.

⁽¹⁴⁾ SHENSTONE. *Phys. Rev.*, **31** (1928), 317 ; **31** (1928), 707.

⁽¹⁵⁾ J. TERRIEN. *C. R.*, **202** (1936), 211.

Le tube latéral est scellé au chalumeau à une distance d'environ 10 cm. au delà de la fenêtre du tube, de telle sorte que, quand on place le tube d'absorption au milieu d'un four électrique, le bout du tube latéral est la partie la moins chaude du système. Par cette disposition, on arrive à régler la quantité de vapeur absorbante en faisant varier simplement la température du four. L'absorption des vapeurs du sélénium et du tellure se modifiant très rapidement avec la température, il était indispensable que celle-ci fût réglée d'une façon bien uniforme et lentement progressive.

Aspect général du nouveau spectre de bandes du sélénium.

— Le tube d'absorption, contenant du sélénium pur, ne change pas appréciablement de transparence entre la température ordinaire et 170° environ. Vers 180°, cependant, le fond continu du spectre de l'hydrogène commence à reculer à partir de λ 1450 environ du côté des grandes longueurs d'onde. Ce phénomène d'absorption continue se poursuit pendant que l'on élève graduellement la température. Mais vers 230°, une autre région d'absorption apparaît. Celle-ci, située au voisinage de 1840 Å, est résolue en bandes. Les deux régions d'absorption se rejoignent à λ 1777 vers 260°. Entre λ 1675 et 1777, le spectre d'absorption ne présente aucune structure. L'absorption dans ce domaine paraît être complètement continue. Dans le domaine au-dessous de λ 1675, il semble en être encore de même, mais le spectre d'absorption est sérieusement troublé par des bandes d'émission de la source et on ne peut pas distinguer nettement la nature du spectre d'absorption. Lorsqu'on continue à élever la température, l'absorption de la première région devient totale et la deuxième région se développe lentement vers les grandes longueurs d'onde. Cette région demeure résoluble en bandes, mais sa structure en bandes s'arrête à λ 1940 environ.

Il y a en tout une vingtaine de bandes entre λ 1777 et 1940.

Ces bandes se groupent en deux systèmes distincts dont le premier (système A) possède des têtes assez nettes, tandis que les têtes du deuxième système (système B) sont au contraire très diffuses. Toutes les bandes du système A sont dégradées en sens inverse du système principal de Rosen, c'est-à-dire vers le violet. Quant au sens des bandes du système B, il est impossible de le fixer avec certitude, étant donné leur caractère diffus.

Structure de vibration de nouveaux systèmes de bandes du sélénium. — Les schémas 1 et 2 ci-dessous sont respectivement les schémas de vibration des systèmes A et B. Dans ces schémas, v'' représente comme d'ordinaire le quantum de vibration de l'état normal, v' le quantum de vibration de l'état excité. Les valeurs inscrites dans les schémas sont les nombres d'onde observés pour les têtes de bandes.

SCHÉMA 1
Sélénium (système A).

$\begin{smallmatrix} v' \\ v'' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	(52 197) 52 340	52 540	52 737	52 941	53 143	53 342	53 570	53 737	53 969
1	51 960								
2	51 581								

SCHÉMA 2
Sélénium (système B).

$\begin{smallmatrix} v' \\ v'' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	5
0	54 274	54 672	55 066	55 460	55 857	56 259

A cause de leur nature diffuse, j'ai simplement pris les centres au lieu des têtes comme positions de bandes du sys-

tème B. La plupart des nombres d'onde données sont des moyennes portant sur 5 à 6 clichés. L'erreur absolue des mesures ne dépasse pas 5 cm.^{-1} pour les bandes du système A. Elle est beaucoup plus grande pour les bandes du système B. Les valeurs des différences premières du schéma 1 (ce sont les grandeurs désignées par $\Delta G'$ d'après la théorie) montrent de grandes anomalies vers le bout de la progression v' qui correspond à $v'' = 0$ (cf. tableau I). Cela indique, sans doute, que les niveaux de vibration au delà de $v' = 5$ sont fortement perturbés.

L'arrangement en série des bandes du système B n'est pas aussi facile que pour l'autre système, étant donné le manque de précision des mesures. Dans une note ⁽¹²⁾ publiée aux *Comptes Rendus*, nous avons pensé que l'origine du système B était du côté des petites longueurs d'onde et donné pour ce système la formule :

$$v = 56\,254 - 396v'' + 0,2v''^2.$$

En examinant le problème de plus près et en tenant compte surtout de la répartition des intensités des bandes, il nous semble qu'il est plus raisonnable de disposer les bandes autrement, comme nous l'avons fait dans le schéma 2. Les têtes de bandes du système A peuvent être représentées par la formule :

$$v = 52\,340 + [203v' - 0,6v'^2] - [381v'' - 0,3v''^2] \quad (1)$$

et les centres des bandes du système B par la formule :

$$v = 54\,274 + 396v'. \quad (2)$$

La formule (1) peut être transformée en une autre équivalente :

$$v = 52\,429 + \left[203,6 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 0,6 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[381,3 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 0,3 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (3)$$

où l'on a mis en évidence conformément à la théorie quanti-

⁽¹²⁾ *Loc. cit.*

que, les valeurs semi-entières des quanta de vibration. Dans cette formule, la constante 52 429 est le nombre d'onde ν_e de l'origine du système.

Récemment T. E. Nevin ⁽⁵⁾ a étudié avec un appareil de grande dispersion, la structure de vibration du système principal (système de bandes visibles) du sélénium. Il donne comme résumé des mesures la formule :

$$\nu = 26\,083,5 + \left\{ \begin{aligned} &265,1 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \\ &- 1,878 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \end{aligned} \right\} - \left\{ \begin{aligned} &381,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \\ &- 0,144 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,0088 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

On voit d'après les formules (3) et (4), que les constantes de vibration qui correspondent à l'état inférieur, sont, dans la limite de précision des mesures, les mêmes. On peut en conclure que l'état inférieur du nouveau système est, comme celui du système principal, l'état fondamental de la molécule de sélénium.

L'aspect général du système B ne ressemble pas du tout à celui du système A et n'a pas les caractères d'un système caractéristique d'une molécule diatomique. Il semble très probable que ce système appartienne à une molécule polyatomique de sélénium dont l'existence a été démontrée par de nombreuses recherches thermochimiques.

Les longueurs d'onde et les nombres d'onde de toutes les bandes que nous avons mesurées sont respectivement groupés dans la première et la deuxième colonnes du tableau I. La troisième colonne contient les nombres d'onde calculés par les formules (3) et (2). Dans la dernière colonne se trouvent les différences entre les nombres d'onde observés et calculés. Les bandes marquées *f* sont des bandes faibles.

(5) *Loc. cit.*

TABLEAU I

Sélénium.

λ vide	ν observé	ν calculé	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{cal.}} = \Delta\nu$
Système A			
1 938,7 <i>f</i>	51 581	51 579	+ 2
1 924,6	51 960	51 959	+ 1
1 915,8 <i>f</i>	52 197		
1 910,6	52 340	52 340	0
1 903,3	52 540	52 542	- 2
1 896,2	52 737	52 744	- 7
1 888,9	52 941	52 944	- 3
1 881,7	53 143	53 142	+ 1
1 874,7	53 342	53 340	+ 2
1 866,7	53 570	53 536	+ 34
1 860,9	53 737	53 732	+ 5
1 852,9 <i>f</i>	53 969	53 926	+ 43
Système B			
1 842,5	54 274	54 274	0
1 829,1	54 672	54 670	+ 2
1 816,0	55 066	55 066	0
1 803,1 <i>f</i>	55 460	55 462	- 2
1 790,3 <i>f</i>	55 857	55 858	- 1
1 777,5 <i>f</i>	56 259	56 254	+ 5

Nous avons reproduit l'enregistrement du système A de sélénium sur la figure 1.

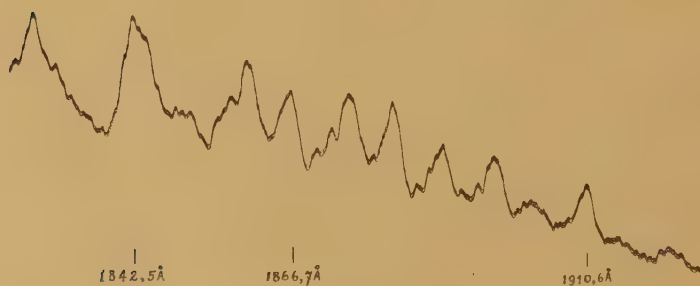


Fig. 1. — Bandes d'absorption du sélénium.

Nouveaux systèmes de bandes du tellure. — Le tellure a un spectre d'absorption nouveau entre 1 975 et 2 495 Å environ. Ce domaine se divise en trois régions très nettement différenciées tant par leur ordre d'apparition que par la distribution d'intensité des bandes. La première région, qui se manifeste vers 430°, s'étend de 1 975 à 2 107 Å et comprend une trentaine de bandes. La deuxième, qui correspond à une température plus haute, se termine vers λ 2 260 et comprend une vingtaine de bandes. Enfin la troisième région qui n'apparaît qu'à température élevée (vers 640°) possède aussi une vingtaine de bandes. Les têtes de bandes nouvelles sont en général assez nettes. Les bandes sont toutes dégradées vers le

TABLEAU II

Tellure.

λ vide	ν	λ vide	ν	λ vide	ν
1 ^{re} région		2 089,3 <i>f</i>	47 862	3 ^e région	
1 975,3 <i>f</i>	50 627	2 096,3	47 704	2 283,2 <i>f</i>	43 798
1 987,6 <i>f</i>	50 311	2 099,7 <i>f</i>	47 626	2 290,7 <i>df</i>	43 655
1 990,2	50 247	2 102,7	47 559	2 308,5 <i>df</i>	43 319
1 998,9	50 028	2 107,5	47 450	2 312,2 <i>d</i>	43 248
2 003,1	49 924	2 ^e région		2 326,2 <i>df</i>	42 988
2 010,0	49 751	2 110,2	47 390	2 329,2	42 934
2 017,5	49 567	2 117,9	47 217	2 350,8 <i>d</i>	42 540
2 020,4	49 496	2 121,0 <i>df</i>	47 147	2 363,3 <i>f</i>	42 313
2 027,9	49 312	2 132,2	46 899	2 370,6 <i>f</i>	42 183
2 030,6	49 247	2 135,2	46 835	2 374,2	42 120
2 038,3	49 260	2 141,0	46 708	2 388,4	41 869
2 040,6	49 004	2 143,9	46 643	2 392,0 <i>df</i>	41 806
2 042,1 <i>Rf</i>	48 969	2 152,5	46 457	2 406,3	41 558
2 048,8	48 810	2 163,6	46 219	2 415,6 <i>df</i>	41 398
2 050,7 <i>f</i>	48 764	2 175,5 <i>df</i>	45 966	2 424,3 <i>df</i>	41 249
2 052,8 <i>Rf</i>	48 564	2 184,9 <i>df</i>	45 770	2 434,0 <i>f</i>	41 084
2 059,1	48 523	2 201,9	45 415	2 436,1 <i>d</i>	41 049
2 060,9 <i>f</i>	48 472	2 205,5	45 341	2 457,0	40 700
2 063,0 <i>R</i>	48 325	2 217,3	45 100	2 476,2	40 385
2 069,3 <i>f</i>	48 280	2 231,0	44 823	2 495,1	40 078
2 071,3 <i>f</i>	48 233	2 243,3	44 578		
2 073,3 <i>Rf</i>	48 092	2 259,9	44 249		
2 079,4 <i>f</i>	47 968				
2 084,7					

violet, sauf quelques bandes faibles qui semblent dégradées dans l'autre sens. Avec les dispersions adoptées, aucune bande ne présente de structure de rotation.

Le tableau II donne les longueurs d'onde et les nombres d'onde de toutes les bandes observées. Les bandes marquées R sont des bandes dégradées vers le rouge et celles qui ont marquées f et d sont respectivement des bandes faibles et des bandes diffuses.

Structure de vibration des nouveaux systèmes de bandes du tellure. — La plupart des bandes de la première région peuvent être disposées dans un schéma de vibration ainsi qu'il suit :

SCHÉMA 3

Tellure.

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	49 567	49 312	49 060	48 810	48 564	48 325	48 092	47 862	47 626
1	49 751	49 496	49 247	49 004	48 764	48 523	48 280		
2						48 714	48 472	48 233	

Comme en témoigne le schéma 3 le nouveau système de bandes du tellure est beaucoup plus développé dans les progressions ν'' que dans les progressions ν' . C'est un phénomène assez exceptionnel et, à première vue, assez difficile à comprendre. On sait en effet qu'en absorption les bandes observées sont généralement celles de progressions ν' bien développées qui correspondent à de petites valeurs de ν'' et non pas comme ici celles des progressions ν'' qui correspondent à de petites valeurs de ν' . Nous reviendrons sur cette difficulté après que nous aurons discuté la formule de ce système.

Toutes les bandes du schéma 3 peuvent être représentées par la formule :

$$\nu = 49\,567 + 190\nu' - 257\nu'' + 1,8\nu''^2.$$

Cette formule peut être transformée en une autre équivalente :

$$\nu = 49\,601 + 190\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 258,8\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + 1,8\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (5)$$

E. Olsson⁽¹¹⁾ a récemment proposé la formule suivante pour le système principal (système visible) de la molécule Te^2 :

$$\nu = 22\,189 + 169,2\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 0,92\left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 - 251,5\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + 1,0\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (6)$$

La formule (6) ne diffère pas essentiellement de celle premièrement proposée par B. Rosen⁽²⁾, sauf une légère modification des constantes de vibration et un déplacement de 526 cm.^{-1} de l'origine du système vers les grandes longueurs d'onde.

Les formules (5) et (6) montrent clairement que, dans la limite de précision des mesures, les fréquences de vibration qui correspondent à l'état inférieur sont identiques. Par conséquent l'état inférieur du nouveau système est, comme celui du système principal, l'état fondamental de la molécule Te^2 .

Remarque. — L'intervalle entre les niveaux de vibration consécutifs d'un état électronique peut être exprimé par la formule bien connue :

$$\Delta G\left(\nu + \frac{1}{2}\right) = \omega_e - 2x_e\omega_e\left(\nu + 1\right) + \dots \quad (7)$$

dans laquelle ω_e représente la fréquence de vibration de l'état électronique considéré et x_e une constante petite qui tient compte du fait que la vibration des noyaux est anharmonique. On voit par la formule ci-dessus que les valeurs

⁽¹¹⁾ *Loc. cit.*

$\Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right)$ pour l'état fondamental de la molécule Te^2 sont relativement petites par rapport à celles des molécules légères qui ont généralement des fréquences de vibration élevées. Cela signifie que les énergies nécessaires pour porter la molécule Te^2 de l'état vibratoire $v'' = 0$ aux niveaux de vibration correspondants à $v'' = 1, 2, \dots$ sont relativement petites : elles peuvent devenir comparables à l'énergie d'agitation thermique. Il peut donc arriver, dans les conditions de nos expériences (430° environ), que sous l'effet de l'agitation thermique une proportion appréciable de molécules Te^2 possède les énergies de vibration correspondant à $v'' = 1, 2, \dots, 7, 8$ et donne ainsi naissance aux longues progressions v'' (voir schéma 3) que nous avons rencontrées. Cette façon de voir est, semble-t-il, confirmée par le fait que les molécules halogènes, qui ont en général de petites valeurs de ω_e , possèdent elles aussi des énergies de vibration corres-

TABLEAU III
Tellure.

Transition (v', v'')	v observé	v calculé	v obs. - v cal.
0,0	49 567	49 567	0
0,1	49 312	49 312	0
0,2	49 060	49 060	0
0,3	48 810	48 812	- 2
0,4	48 564	48 568	- 4
0,5	48 325 <i>f</i>	48 327	- 2
0,6	48 092 <i>f</i>	48 090	+ 2
0,7	47 862 <i>f</i>	47 856	+ 6
0,8	47 626 <i>f</i>	47 626	0
1,0	49 751	49 757	- 6
1,1	49 496	49 502	- 6
1,2	49 247	49 250	- 3
1,3	49 004	49 002	+ 2
1,4	48 764 <i>f</i>	48 758	+ 6
1,5	48 523 <i>f</i>	48 517	+ 6
1,6	48 280 <i>f</i>	48 280	+ 0
2,5	48 714 R <i>f</i>	48 707	+ 7
2,6	48 472 R <i>f</i>	48 470	+ 2
2,7	48 233 R <i>f</i>	48 236	- 3

pendant à $v'' = 1, 2, 3, \dots$, même à température peu élevée ⁽¹⁶⁾ (100° environ). Quant à la brièveté exceptionnelle des progressions v' qui correspondent à de petites valeurs de v'' , elle est compréhensible si l'on admet que la dissociation de la molécule se présente au delà de $v' = 1$.

Les nombres d'onde observés et calculés sont groupés res-

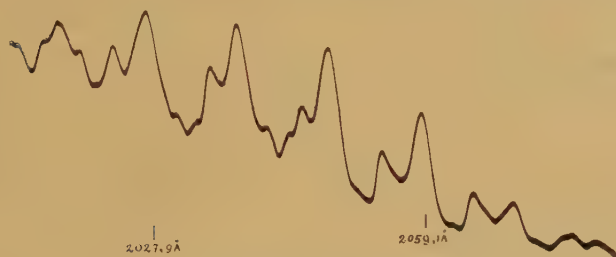


Fig. 2. — Bandes d'absorption de Te^2 .

pectivement dans la deuxième et la troisième colonnes du tableau III, et leurs différences se trouvent portées dans la dernière colonne.

Les bandes de la deuxième et troisième régions sont entremêlées d'une manière assez compliquée. Il ne semble pas possible de les disposer actuellement dans des schémas de vibration.

Nous avons reproduit une partie des bandes de la région 1 sur la figure 2.

La règle empirique de Mecke-Birge et les nouveaux systèmes de bandes du sélénium et du tellure. — Les branches R et P d'une bande électronique simple peuvent être exprimées par la formule classique :

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')M + (B' - B'' + D' - D'')M^2 + 2(D' + D'')M^3 + (D' - D'')M^4 \quad \left. \vphantom{\nu = \nu_0 + (B' + B'')M + (B' - B'' + D' - D'')M^2 + 2(D' + D'')M^3 + (D' - D'')M^4} \right\} \quad (8)$$

⁽¹⁶⁾ MECKE. *Ann. d. Phys.*, **71** (1923), 104 ; H. KUHN. *Zt. f. Phys.*, **39** (1926), 77 ; W. G. BROWN. *Phys. Rev.*, **38** (1931), 1179.

dans laquelle $M = J'' + 1 = +1, +2, \dots$ pour la branche R et $M = -J'' = -1, -2, \dots$ pour la branche P. J'' désigne ici le quantum du moment total de la molécule dans l'état inférieur. B' et D' , B'' et D'' sont les constantes moléculaires correspondant respectivement à l'état supérieur et à l'état inférieur de la molécule. Les constantes de rotation B' et B'' sont positives et sont toujours beaucoup plus grandes que les constantes négatives D' et D'' en valeur absolue. Pour la discussion suivante, on peut simplifier la formule en négligeant les termes en D' et D'' . Ainsi nous avons :

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')M + (B' - B'')M^2. \quad (9)$$

Selon que $B' - B'' < 0, > 0$ ou $= 0$, on peut distinguer trois types de bandes. Si $B' - B'' < 0$, la branche R formera une tête et la bande se dégradera vers le rouge. Si $B' - B'' > 0$, c'est la branche P qui formera la tête et le sens de dégradation est vers le violet. Enfin si $B' - B'' = 0$, la formule (9) représente deux systèmes de raies équidistantes à l'intervalle $2B''$. Evidemment la bande ne présentera pas de tête.

Il a été indiqué par Birge et par Mecke, que, de deux états électroniques quelconques d'une même molécule, celui qui a la fréquence de vibration ω_e la plus grande a aussi la constante B_e la plus grande. A cette remarque qualitative Mecke ⁽¹⁷⁾ a substitué l'hypothèse d'une proportionnalité approchée entre ω_e et B_e , c'est-à-dire

$$\frac{B_e}{\omega_e} \doteq \text{constante (pour une molécule donnée)}. \quad (10)$$

D'après la théorie de la molécule diatomique, B_e est lié à la constante de rotation B de la formule (9) par l'équation

$$B = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

où α est, d'après Kratzer, égal à $\frac{6B_e}{\omega_e}$, constante très petite

(17) MECKE. *Zts. f. Phys.*, **32** (1925), 823.

par rapport à B_e . Comme on a d'ailleurs d'après Kratzer :

$$x_e = \frac{3B_e}{\omega_e}$$

la signification physique de la formule (10) est que le facteur d'anharmonicité x_e est presque le même pour tous les états électroniques d'une molécule donnée.

Nous avons déjà signalé que les bandes nouvelles du sélénium et du tellure sont dégradées vers le violet. En tenant compte de la remarque ci-dessus, sur le sens de dégradation des bandes, on conclut que la différence $B' - B''$ de ces bandes est nécessairement positive. D'après la règle de Mecke-Birge, ω'_e devrait donc être plus grand que ω''_e pour les deux systèmes de bandes nouveaux. Or nos formules (3) et (5) montrent qu'il n'en est rien : c'est la fréquence de vibration de l'état excité qui est plus faible que celle de l'état normal aussi bien dans le cas du sélénium que dans celui du tellure. La même anomalie a déjà été rencontrée dans le cas de S^2 par Wieland, Wehrli et Miescher⁽¹⁸⁾. Il faut en conclure que la règle empirique de Mecke-Birge est en défaut dans le cas des éléments du groupe S^2 , Se^2 et Te^2 : ces trois éléments possèdent certains spectres de bandes présentant une anomalie commune.

Résumé. — Nous avons découvert deux systèmes de bandes du sélénium dans l'ultra-violet lointain. L'un appartenant à la molécule diatomique, Se^2 et l'autre à la molécule polyatomique. L'état inférieur du premier système est comme celui du système principal (système visible) l'état fondamental de la molécule Se^2 .

Nous avons observé trois régions d'absorption nouvelles du tellure entre λ 1 975 et 2 495. La plupart des bandes qui se trouvent du côté des petites longueurs d'onde (région I) ont

⁽¹⁸⁾ WIELAND, WEHRLI et MIESCHER. *Helv. Phys. Acta*, 6 (1933), 460.

été classées dans un système. L'état inférieur de ce système et celui du système principal de Te^2 sont identiques, ils représentent l'état fondamental de la molécule Te^2 . Les bandes de la deuxième et troisième région sont entremêlées d'une manière trop compliquée pour que nous ayons pu les disposer dans des schémas de vibration.

Enfin, nous avons signalé que les systèmes nouveaux de Se^2 et Te^2 violent la règle empirique de Mecke-Birge.

CHAPITRE II

Spectres d'absorption des bioxydes de sélénium SeO^2 et de tellure TeO^2 .

Introduction. — Depuis quelques années, on a beaucoup étudié le spectre de bandes électroniques du bioxyde de soufre SO^2 . Sa structure de vibration a été analysée d'une façon assez complète, particulièrement par V. Henri ⁽¹⁾, Watson et Parker ⁽²⁾, Chow Tung-Ching ⁽³⁾, A. Ionescu ⁽⁴⁾, Asundi et Samuel ⁽⁵⁾. Pour étendre nos connaissances spectroscopiques aux molécules homologues du groupe du bioxyde de soufre et pour mieux comprendre les structures chimiques de ces molécules, il nous a semblé nécessaire d'étudier les spectres des molécules triatomiques SeO^2 et TeO^2 . L'étude systématique de ces composés nous a conduits à la découverte de plusieurs systèmes de bandes d'absorption appartenant aux molécules SeO^2 ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ et TeO^2 ⁽⁸⁾.

Montage expérimental. — a) *Préparation des tubes à SeO^2 .* — La plupart des bandes nouvelles de SeO^2 se trouvent dans l'ultra-violet ordinaire. Pour l'étude de ces bandes, on disposait d'un grand spectrographe en quartz d'une dispersion de 7 Å par millimètre vers λ 2 700. Des recherches complémentaires dans la région de Schumann ont été effectuées à l'aide du spectrographe à fluorine déjà mentionné au chapitre premier.

⁽¹⁾ V. HENRI. *Leipziger Vorträge* (1931), 131.

⁽²⁾ W. W. WATSON et A. E. PARKER. *Phys. Rev.*, **37** (1931), 1484.

⁽³⁾ CHOW TUNG CHING. *Chinese Journal of Physics*, **1** (1933), 1 ; *Phys. Rev.*, **44** (1933), 638.

⁽⁴⁾ A. IONESCU. *Thèse* (1933).

⁽⁵⁾ ASUNDI et SAMUEL. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **2** (1935), 30.

⁽⁶⁾ L. et E. BLOCH et CHOONG SHIN-PIAW. *Comptes Rendus*, **201** (1935), 654.

⁽⁷⁾ CHOONG SHIN-PIAW. *Comptes Rendus*, **203** (1936), 239.

⁽⁸⁾ CHOONG SHIN-PIAW. *Comptes Rendus*, **202** (1936), 127.

On a employé deux sortes de tubes d'absorption : l'un avec des fenêtres de silice planes, l'autre avec des fenêtres de silice concaves extrêmement minces. Le premier est destiné à la région ultra-violette ordinaire, le second à la région de Schumann, où l'absorption du quartz sous épaisseur modérée est déjà très notable.

L'anhydride sélénieux SeO^2 est préparé par le procédé direct, c'est-à-dire par combustion du sélénium pur dans un tube de pyrex, à l'intérieur duquel passe un courant d'oxygène. A cause de la combustion incomplète, le produit ainsi préparé est toujours de couleur grise. Pour le rendre parfaitement incolore, il est nécessaire de le distiller plusieurs fois dans une atmosphère d'oxygène.

b) *Préparation des tubes à TeO^2 .*— L'anhydride tellureux TeO^2 est préparé, comme l'anhydride sélénieux, par le procédé direct. Ce corps est très peu volatil et d'ailleurs il attaque vivement la silice à température élevée. Au lieu de le mettre dans un tube d'absorption en silice, je l'ai simplement placé dans un tube ouvert en porcelaine chauffé dans un four électrique à baguettes de silite, sur une longueur de 30 cm. environ. Le spectre d'absorption est photographié soit avec le grand spectrographe en quartz, soit avec un appareil en verre (dispersion 12 Å par millimètre vers λ 4 000). Le fond continu nécessaire est fourni, suivant les cas, par un tube à hydrogène ou par une lampe pointolite.

Aspect général du spectre de SeO^2 . — Les seuls résultats actuellement connus sur le spectre du bioxyde de sélénium SeO^2 sont ceux de G. N. Antonoff et E. J. Evans ⁽⁹⁾ et ceux de S. F. Evans ⁽¹⁰⁾. D'après ces auteurs, le spectre d'absorption comporterait un système de bandes diffuses entre 3 840 et 5 740 Å, c'est-à-dire dans le spectre visible et le proche

⁽⁹⁾ G. N. ANTONOFF et E. J. EVANS. *Astrophys. Journ.*, **34** (1911), 277.

⁽¹⁰⁾ S. F. EVANS, *Nature*, vol. **125** (1930), 528.

ultra-violet, l'absorption serait totale dans l'ultra-violet plus lointain au-dessous de 3 840 Å. L'étude systématique de cette absorption nous a conduits à des résultats notablement différents et en particulier à la découverte de tout un spectre de bandes d'absorption nouveau dans la région ultra-violette.

La vapeur de SeO_2 commence à absorber les radiations de la région de Schumann vers 170°. Mais le spectre d'absorption de cette région paraît être complètement continu, il n'y a aucune structure en bandes. Lorsqu'on dépasse 200°, il apparaît cependant un système de bandes faibles (système A) aux longueurs d'onde supérieures à λ 2 070. Ce système se mélange avec un autre (système B) au voisinage de λ 2 200. Le système B qui commence à se manifester en même temps que l'autre, a son maximum d'absorption au voisinage de λ 2 700. Il est résolu en bandes, dont beaucoup sont à tête assez nette et dégradées vers le rouge. Dès 200° l'absorption s'étend sur une longueur de 200 à 300 Å. Si l'on élève lentement la température, l'absorption croît très vite, et il apparaît progressivement de nouvelles bandes de plus en plus éloignées du maximum vers le rouge et vers le violet. En même temps l'absorption au centre de la région tend à devenir totale. La structure en bandes n'apparaît plus que sur les bords. Ce phénomène se poursuit aux températures plus élevées, mais vers 290° apparaît un troisième système de bandes (système C), d'abord assez faible et résolu en bandes comme le précédent, avec son centre vers 4 000 Å. Ces bandes sont celles qui avaient déjà été signalées par Antonoff et Evans. Elles sont plus diffuses que celles du système B, mais quelques-unes d'entre elles présentent des têtes visibles et sont dégradées vers le rouge, comme l'avait signalé S. F. Evans. Quand on continue à élever la température, les bandes du système C se développent et s'étendent comme le faisaient celles du système B. Vers 360° le centre du système C présente à son tour une absorption totale. Les bandes ne sont plus visibles que sur les bords vers 3 500 et 4 400 Å. Enfin

vers 4300 les deux régions d'absorption B et C se rejoignent et les deux systèmes de bandes qui leur correspondent se superposent et viennent se mélanger vers $\lambda 3400$.

On voit d'après ce qui précède que la vapeur du bioxyde de sélénium présente trois systèmes de bandes d'absorption, dont les deux premiers se manifestent bien avant le troisième.

La figure 3 donne la courbe microphotométrique d'une

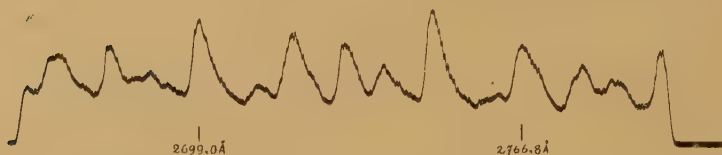


Fig. 3. — Bandes d'absorption de SeO^2 (système B).

portion du système B de SeO^2 . Une partie du spectrogramme du même système est reproduit dans la planche I (a).

Remarque sur la dissociation de la molécule SeO^2 . — Afin de rechercher s'il est possible d'obtenir un spectre d'absorption du monoxyde de sélénium SeO par dissociation de la molécule SeO^2 , j'ai fait les essais suivants :

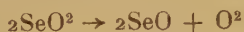
Un tube d'absorption dans lequel on a mis une toute petite quantité (de l'ordre de 1 mg.) d'anhydride sélénieux pur SeO^2 est bien vidé, puis scellé. On chauffe progressivement ce tube à l'aide d'un four électrique convenablement réglé. Le spectre de bandes de SeO^2 se développe lorsque la température augmente. Le développement des bandes s'arrête cependant vers 2400 par exemple (cette température dépend de la quantité de SeO^2 employée). A cette température la région d'absorption (système B) s'étend de $\lambda 2400$ à 3000 . L'accroissement ultérieur de la température ne modifie pas pratiquement l'apparence du spectre d'absorption, tant que la température ne dépasse pas 5000 . Ce fait est bien compréhensible, parce que tout le bioxyde solide est transformé en vapeur au-dessus

de 240° , par conséquent la densité de la vapeur absorbante ne change plus avec la température. Mais vers 550° , il se produit un nouveau phénomène : l'intensité des bandes du système B commence à diminuer et en même temps il apparaît dans le voisinage de λ 3 370 un autre système qui comporte une vingtaine de bandes. Lorsqu'on élève continuellement la température, l'intensité aussi bien que l'étendue du nouveau système augmentent aux dépens du système B. Vers 750° les bandes du système B disparaissent complètement, et en même temps l'intensité et l'étendue du nouveau système arrivent à leur maximum. Si l'on diminue la température, le système B reparait de nouveau. Les phénomènes se répètent en sens inverse. Le nouveau système de bandes qui apparaît au-dessus de 550° ne correspond pas comme position au système C de SeO^2 . C'est un système de bandes appartenant à la molécule diatomique Se^2 . Il n'existe, par contre, dans la région examinée aucune bande qui puisse être attribuée à la molécule diatomique SeO , dont un système de bandes d'émission est actuellement connu ⁽¹¹⁾. Les observations précédentes témoignent pourtant d'une façon nette que le bioxyde SeO^2 subit vers 550° un commencement de dissociation. Il faut noter que ce phénomène de dissociation ne se produit que quand le tube ne contient pas d'oxygène en excès ; si l'oxygène est présent même sous 1 mm. de pression seulement, la molécule SeO^2 ne se dissocie plus, même vers $1\ 000^\circ$.

Il faut conclure de là que la molécule SeO^2 est dissociable en ses constituants, et que cette dissociation se fait suivant la réaction chimique :



à la condition toutefois qu'il n'y ait pas d'oxygène en excès. Une dissociation intermédiaire :



(11) L. et E. BLOCH et CHOONG SHIN-PIAW. *C. R.*, 201 (1935), 824.

ne se constate pas. On verra plus tard, dans le paragraphe relatif au bioxyde de tellure TeO^2 , que ce corps diffère, à cet égard, de la molécule SeO^2 .

Les bandes du bioxyde de sélénium SeO^2 . — Nous avons mesuré toutes les bandes des nouvelles régions (systèmes A et B) et une partie des bandes de la troisième (système C) qui n'avaient pas été signalées par nos prédécesseurs. Le pointé des têtes de bandes est rendu difficile, surtout dans la région C, par le caractère diffus des bandes et par le fait que beaucoup d'entre elles, même dans la région B, possèdent des têtes multiples ou sont décomposées en cannelures assez serrées. La plupart des longueurs d'onde données sont des moyennes portant sur 5 à 6 clichés. La précision des mesures est d'environ 0,2 Å pour les bandes comparativement nettes, et elle est un peu moindre pour les autres.

Les bandes des systèmes A, B et C sont respectivement classées dans les tableaux IV, V et VI. Les chiffres de la première colonne sont des intensités de bandes jugées visuellement. Les longueurs d'onde et les nombres d'onde sont respectivement placés dans les deuxième et troisième colonnes. La quatrième colonne est destinée aux remarques sur la nature de bandes.

TABLEAU IV

Bandes du bioxyde de sélénium SeO^2 ; Système A.

Intensité	λ air	ν vide	Observations
0	2 068,5	48 329	Assez nette
1	2 092,3	47 778	
1	2 101,1	47 578	
3	2 116,9	47 224	
1	2 125,9	47 024	Assez nette
3	2 142,1	46 668	
1	2 151,4	46 467	Diffuse
2	2 167,9	46 113	
1	2 177,4	45 911	
1	2 194,5	45 554	
1	2 204,0	45 357	

TABLEAU V

Bandes du bioxyde de sélénium SeO_2 , Système B.

Intensité	λ air	ν vide	Observations
1	2 211,5	45 205	double
2	17,6	5 081	
	25,1	4 928	
1	32,1	4 788	dégradée vers le rouge ?
2	51,7	4 396	dégradée vers le violet ?
	54,3	4 345	
1	73,6	3 969	dégradée vers le rouge ?
3	83,0	3 788	dégradée vers le violet ?
	85,6	3 738	
2	95,0	3 560	
2	2 304,2	3 386	
3	15,5	3 174	
2	26,4	2 972	
2	37,6	2 766	
3	49,6	2 547	
2	60,0	2 359	
2	72,6	2 135	
2	80,1	2 003	
3	84,9	1 918	
2	2 402,2	1 617	
2	08,7	1 504	
2	15,0	1 379	
3	22,4	1 269	
0	32,6	1 096	
	40,2	0 968	
8	46,9	0 856	nette
3	53,5	0 746	
8	60,5	0 631	
3	61,2	0 619	
	67,9	0 508	diffuse
	69,0	0 490	diffuse
8	78,4	0 336	diffuse
8	85,2	0 226	
0	85,6	0 219	
10	91,7	0 122	multiple
10	92,2	0 114	
10	92,7	0 105	
5	99,7	39 994	
2	2 500,9	9 974	
2	07,4	9 870	
1	17,5	9 710	diffuse
	18,1	9 701	nette
	23,3	9 619	
	25,7	9 581	double
	26,3	9 572	
8	33,0	9 467	nette

TABLEAU V (suite)

Intensité	λ air	ν vide	Observations
8	2 539,4	39 368	
8	40,5	9 351	nette
8	41,4	9 337	
3	48,6	9 226	nette
2	49,8	9 208	
5	56,7	9 101	
	57,7	9 085	
2	59,8	9 054	
2	64,6	8 981	
5	74,4	8 833	
5	75,3	8 819	
2	83,6	8 694	
	90,3	8 594	
4	91,3	8 579	
2	99,5	8 457	
1	2 603,1	8 405	
3	07,6	8 339	nette
4	18,8	8 174	
0	26,7	8 060	
5	35,2	7 937	
0	44,0	7 810	diffuse
0	47,7	7 757	diffuse
7	52,2	7 693	nette
2	64,0	7 526	
5	69,1	7 454	
8	81,2	7 286	nette
1	81,5	7 282	
0	89,5	7 171	
0	94,1	7 108	
10	98,4	7 048	
10	99,0	7 040	
	2 707,2	6 928	
	07,8	6 919	} cannelure
	08,9	6 904	
3	09,7	6 894	maximum
3	11,0	6 876	fine
	17,4	6 789	fine
6	27,2	6 656	
3	28,2	6 643	
10	29,3	6 629	nette
	35,9	6 539	
4	37,4	6 521	fine
4	45,7	6 410	diffuse
0	47,1	6 391	
3	47,7	6 383	nette
	52,1	6 325	
	52,8	6 316	
	53,5	6 307	} cannelure
	54,2	6 298	
	54,9	6 289	
	55,6	6 279	

TABLEAU V (suite)

Intensité	λ air	ν vide	Observations
6	2 759,8	36 224	tête
1	62,4	6 190	
8	66,8	6 133	
	76,4	6 007	
	77,0	6 000	
	77,7	5 991	cannelure
	78,3	5 983	
5	79,0	5 974	
5	87,5	5 862	
6	97,3	5 738	
2	98,3	5 725	nette
8	2 815,4	5 508	
10	17,3	5 484	têtes multiples
7	18,2	5 473	
6	29,3	5 334	maximum d'une cannelure
5	29,9	5 327	
2	31,0	5 312	cannelure
4	34,9	5 264	
2	35,5	5 257	
1	38,4	5 221	
6	49,7	5 082	diffuse
8	50,5	5 071	
4	55,8	5 006	
10	70,3	4 830	
10	70,8	4 824	têtes multiples
10	71,2	4 819	
2	84,2	4 661	
10	91,9	4 569	
10	2 902,1	4 448	
10	05,3	4 410	
8	14,4	4 303	
	25,7	4 170	
	26,5	4 160	multiple ou cannelure
	27,0	4 155	
	30,3	4 116	
1	31,0	4 108	
1	31,9	4 098	cannelure
1	32,7	4 089	
2	36,9	4 040	
1	38,1	4 026	
3	45,0	3 945	cannelure
1	46,3	3 931	
1	47,8	3 913	
10	49,1	3 899	nette
10	61,0	3 762	nette
10	62,9	3 741	
10	67,1	3 694	
10	71,8	3 640	
8	76,2	3 590	
1	80,7	3 539	

TABLEAU V (suite)

Intensité	λ air	ν vide	Observations
1	2 981,5	33 531	
10	83,3	3 510	
8	84,4	3 497	
1	91,9	3 414	
2	92,9	3 403	
3	93,7	3 394	
3	94,8	3 382	
3	95,8	3 370	cannelure
3	97,0	3 357	
3	98,1	3 345	diffuse
8	99,1	3 335	
10	99,8	3 326	nette
10	3 007,1	3 245	
0	13,5	3 175	
0	14,3	3 166	
1	15,4	3 154	
3	16,5	3 142	
3	17,5	3 130	
3	18,5	3 119	
3	22,8	3 072	
5	23,6	3 064	
0	25,9	3 038	
3	27,1	3 025	
5	27,8	3 017	
4	28,5	3 010	
6	29,4	3 001	cannelure
5	30,2	3 992	
4	31,0	2 683	
3	31,8	2 974	
1	32,8	2 963	
0	36,1	2 927	
3	37,4	2 913	
4	39,6	2 890	
2	40,4	2 881	cannelure
3	41,3	2 871	
3	42,9	2 854	
1	44,1	2 841	
1	45,5	2 825	cannelure
3	47,0	2 809	
4	47,8	2 801	nette
0	51,5	2 761	
1	52,5	2 751	
2	53,8	2 737	
2	54,8	2 726	
4	55,7	2 717	
4	56,6	2 707	
5	57,6	2 696	
5	58,8	2 683	cannelure
6	60,0	2 670	
7	61,2	2 657	
7	62,4	2 645	

TABLEAU V (*suite et fin*).

Intensité	λ air	vide	Observations
7	3 063,5	32 633	cannelure
6	64,7	2 621	
5	65,8	2 609	
0	78,8	2 471	
0	79,9	2 459	cannelure
0	81,0	2 447	
0	82,1	2 436	
0	82,9	2 427	
1	86,0	2 395	cannelure
1	86,7	2 387	
2	87,6	2 378	
4	89,4	2 360	
3	90,4	2 348	cannelurè très serrée
4	91,7	2 335	
.....			
3	3 107,5	2 171	
8	21,0	2 032	diffuse
8	29,3	31 946	
8	36,2	1 876	
9	43,3	1 805	
8	47,8	1 759	diffuse
10	55,2	1 686	
5	62,6	1 610	
5	72,6	1 511	
10	86,4	1 374	nette
10	99,4	1 247	
3	3 207,3	1 170	
4	09,3	1 150	
6	11,0	1 134	cannelure
6	12,1	1 123	
6	13,5	1 109	
8	21,7	1 031	
2	24,5	1 003	nette
6	36,4	30 890	
3	42,2	0 834	
10	51,2	0 749	
5	78,9	0 490	multiple
8	80,6	0 474	
3	82,1	0 459	
0	98,1	0 311	
5	99,7	0 297	nette
2	3 309,1	0 211	
2	10,5	0 199	
0	11,6	0 188	
	34,6	29 980	cannelure
	36,8	9 960	
	39,2	9 939	
2	53,3	9 812	
	59,3	9 760	multiple
6	81,2	9 567	
3	82,7	9 554	

TABLEAU VI
 SeO_2 , *Système C.*

Intensité	λ air	v vide	Observations
I	3 403,9	29 370	tête ?
	06,1	9 351	centre
I	28,9	9 156	tête
	32,8	9 122	centre
I	57,1	28 917	tête diffuse
	61,7	8 880	centre
I	85,3	8 683	tête ?
	89,2	8 652	centre
10	3 510,0	8 482	tête
	11,6	8 469	centre étroit
I	30,1	8 316	tête
	32,2	8 302	centre
10	33,0	8 297	tête
	37,0	8 264	centre
	52,8	8 139	tête ?
	56,1	8 112	centre
8	57,7	8 100	tête
	59,5	8 086	centre
	70,2	8 002	tête diffuse
	74,9	27 964	centre
	93,3	7 822	tête diffuse
	97,7	7 788	centre
8	3 615,2	7 653	tête
	18,5	7 628	centre assez net
6	35,5	7 498	tête
	38,6	7 475	centre
	60,3	7 312	tête diffuse
	64,4	7 282	centre
5	96,4	7 046	tête
	98,4	7 031	centre étroit
4	3 709,2	26 953	tête
	10,8	6 940	centre
I	18,8	6 882	tête
	22,1	6 857	centre
5	39,4	9 734	tête diffuse
	42,3	6 714	centre net
5	63,0	6 567	tête diffuse
	66,5	6 543	centre
4	87,1	6 398	tête diffuse
	91,4	6 368	centre
5	3 813,7	6 283	tête
	06,5	6 263	centre
	14,5	6 208	tête double
0	18,7	6 180	tête
	22,6	6 153	centre
	43,8	6 008	tête
	47,0	25 987	centre
	51,0	5 960	tête ?
	54,4	5 937	centre
	65,6	5 862	tête
	69,4	5 836	tête
	74,9	5 800	centre

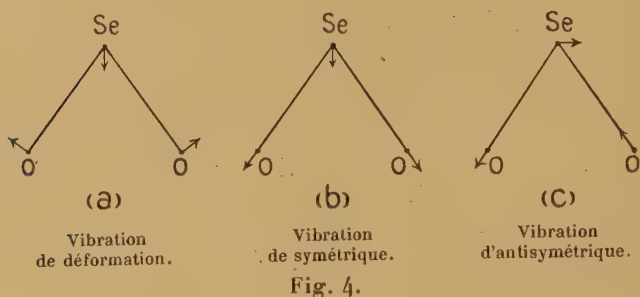
Structure de vibration des systèmes A et B de SeO_2 . — La deuxième région d'absorption de SeO_2 où se trouve le système B s'étend de λ 2 200 à 3 400 environ. Suivant l'apparence du spectre, on peut arbitrairement diviser cette région en trois parties. La distribution des bandes dans la partie centrale (de λ 2 400 à 3 000) paraît être plus régulière et les bandes elles-mêmes semblent aussi plus simples que dans les autres parties. La plupart des bandes de la première partie (de λ 2 200 à 2 400) et de la troisième (de λ 3 000 à 3 400) possèdent des têtes multiples ou sont même décomposées en cannelures serrées et de plus elles sont irrégulièrement distribuées. Dans ces deux parties on ne découvre aucune régularité manifeste. La complication est due probablement à l'entremêlement des bandes du système B avec celles d'autres systèmes.

I. *Système B.* — Les bandes de la deuxième région sont assez nombreuses ; il n'y a pas de difficulté à en extraire des bandes susceptibles d'être arrangées dans des schémas de vibration. Mais pour que les schémas partiels ainsi formés soient mutuellement concordants et pour que l'on puisse y faire rentrer le plus grand nombre de bandes possible, il est nécessaire de placer la bande $(0, 0, 0)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$ à λ 2849,7 (35 082 cm.^{-1}). En prenant cette bande comme point de départ, j'ai réussi à disposer presque toutes les bandes de la partie centrale et quelques-unes des autres parties dans des schémas de vibration concordants.

Les résultats obtenus sont condensés dans les schémas 4 à 8. On sait que les molécules triatomiques du type SeO_2 (triangle isocèle) possèdent trois vibrations normales, aussi bien dans l'état électronique inférieur que dans l'état électronique excité.

L'une de ces vibrations est une vibration de *déformation* (l'angle au sommet du triangle varie ; figure 4a) ; les deux autres sont des vibrations de *valence* (les longueurs des côtés du triangle varient) dont l'une est *symétrique* (figure 4b),

l'autre *antisymétrique* (figure 4c) par rapport à l'axe de la molécule (hauteur du triangle). Les nombres quantiques attachés respectivement à ces trois types de vibration sont désignés par des lettres v'_1, v''_2, v''_3 (état normal) ou v'_1, v'_2, v'_3 (état excité). Les schémas 4 et 5 représentent respectivement



les transitions « simples » ⁽¹⁾ $(0, v_2, 0)'' \rightarrow (0, v_2, 0)'$ et $(0, 0, v_3)'' \rightarrow (0, 0, v_3)'$ et les schémas 6, 7 et 8 correspondent aux transitions « composites » ⁽¹⁾ $(0, 0, 0)'' \rightarrow (0, v_2, v_3)'$, $(0, 0, 0)'' \rightarrow (v_1, v_2, 0)'$ et $(0, 1, 0)'' \rightarrow (v_1, v_2, 0)'$.

Toutes les bandes contenues dans les schémas ci-dessus peuvent être représentées d'une façon assez satisfaisante par la formule :

$$\nu = 35\,082 + [245,5v'_1 - 2,4v_1'^2] + [656,8v'_2 - 1,1v_2'^2] - [915v''_2 - 2v_2''^2] + [779v'_3 - 2,8v_3'^2] - [1170v''_3 - 3,2v_3''^2] \quad (11)$$

où il n'a pas été jugé nécessaire de faire figurer des termes rectangles tels que $v'_1 v'_2$, etc.

On déduit de la formule ci-dessus, les fréquences fondamentales de vibration ω de la molécule SeO_2 à l'état normal et à l'état excité et aussi les constantes d'anharmonicité $x\omega$ qui leur correspondent. Les résultats sont portés dans le tableau VII.

⁽¹⁾ Nous employons ici la terminologie d'Asundi, Jan-Khan et Samuel.

SCHEMA 4. — SeO_2 (système B) $(0, \nu_2, 0)'' \longrightarrow (0, \nu_2, 0)'$.

$(0, \nu_2, 0)'' \backslash (0, \nu_2, 0)'$	0	1	2	3	4	5	6
0	35 082 35 656	912	33 245 33 652	32 360 33 010	—	—	—
1	35 738 35 653	919	33 897 34 672	887 907	—	—	30 311
2	36 391 36 649	912	34 569 35 221	907 918	901 889	—	—
3	37 040 37 653	907	35 221 36 41	918	32 761 33 414	—	—
4	37 693 38 339	904	35 862 36 521	—	—	33 166	—
5	38 339 38 642	—	36 559 37 171	—	—	—	32 927
6	38 981 39 619	921	37 171 37 639	—	—	—	—
7	—	—	37 810 38 457	916 931	35 991 36 643	—	—
8	—	39 351 39 643	647 628	36 894 37 526	903 885	905 35 738	—
9	—	39 994 40 625	909	931 911	885 892	36 645 36 383	—
10	—	40 619 41 269	909	911 891	892 899	899	35 484
11	—	—	—	—	—	37 643	—

SCHÉMA 5. — SeO_2 (système B).

$$(0, 0, v_3)'' \rightarrow (0, 0, v_3)'.$$

$(0, 0, v_3)''$	0	1	2	3	4	5
$(0, 0, v_3)'$						
0	35 082 780 35 862 767 36 629	1 169 33 913	1 162 32 751 780 33 531	— 32 378 776 33 154 759 33 913 748 34 661	30 459 — — 32 761 749 33 510 —	— — — — 32 387 755 33 142
1				1 153 32 378 776 33 154 759 33 913 748 34 661		
2				1 149 32 378 776 33 154 759 33 913 748 34 661		
3				1 158 32 378 776 33 154 759 33 913 748 34 661		
4				1 151 32 378 776 33 154 759 33 913 748 34 661		
5				1 151 32 378 776 33 154 759 33 913 748 34 661		

SCHEMA 6. — SeO_2 (système B).

$$(0, 0, 0)'' \longrightarrow (0, v_2, v_3)'.$$

$\frac{v_3'}{v_2'}$	0	1	2	3	4	5
0	35 082 656 35 738 653 36 391 657	780 35 862 659 36 521 650 37 171 639	767 36 629 657 37 286 651 37 937 657	— 38 060 634 38 694 657 39 351 643	— 38 819 668 39 467 647 40 114 632 40 746	— 39 572 647 40 219 637 40 856 648 41 504
1					753	
2					752	
3					742	
4					758	
5						
6						
7						

SCHÉMA 7. — SeO_2 (système B). $(0, 0, 0)'' \quad (v_1, v_2, 0)'$.

$v_1' \backslash v_2'$	0		1		2		3
0	35 082 656	245	35 327 656		—		—
1	35 738 653	245	35 983 646	241	36 224 652		—
2	36 391 649	238	36 629 657	247	36 876 650	232	37 108 649
3	37 040 653	246	37 286 651	240	37 526 648	231	37 757 648
4	37 693 646	244	37 937 642	237	38 174 659	231	38 405 649
5	38 339 642	240	38 579 647	254	38 833 634	221	39 054 647
6	38 981 638	245	39 226 639	241	39 467 638	234	39 701 635
7	39 619	251	39 870 638	235	40 105 641	231	40 336 632
8	—		40 508	238	40 746 633	222	40 968 649
9	—		—		41 379 624	238	41 617
10	—		—		42 003		—

SCHÉMA 8. — SeO_2 (système B) $(0, 1, 0)'' \longrightarrow (v_1, v_2, 0)'$.

$v_1' \backslash v_2'$	0		1		2		3
0	34 170 649	240	34 410 661	251	34 661 651		—
1	34 819 660	252	35 071 654	241	35 312 662		—
2	35 479 654	246	35 725 658	249	35 974 655	225	36 199
3	36 133 656	250	36 383 657	246	36 629		—
4	36 789	251	37 040		—		—
5	—		—		—		—
6	38 060		—		—		—
7	—		—		39 208		—
8	39 351 643	230	39 581 645		—		—
9	39 994 625	232	40 226 630	264	40 490 606		—
10	40 619 650	237	40 856 648	240	41 096		—
11	41 269	235	41 504		—		—

On ne trouve pas, dans le spectre d'absorption de SeO_2 , de périodicité qui corresponde à la fréquence de déformation ω_1'' . Par analogie avec ce que l'on sait de SO_2 , la grandeur de ω_1'' n'est probablement pas très différente de 510 cm.^{-1} . Si l'on accepte cette valeur, l'origine électronique du système considéré doit être au voisinage de $3\,554 \text{ cm.}^{-1}$, c'est-à-dire à $\lambda\,2\,810$.

Dans le tableau VIII se trouvent les nombres d'onde des bandes observées et calculées par la formule (11). Les intensités des bandes obtenues visuellement sont aussi indiquées dans le tableau. Les bandes marquées d'un astérisque sont des bandes rencontrées plus d'une fois dans diverses transitions.

II. *Système A.* — La partie de la première région qui s'étend de $\lambda\,2\,070$ à $2\,200$ (système A) paraît être affranchie de toute superposition avec la région B. Les bandes correspondantes dont le nombre est de onze, sont régulièrement distribuées. Toutes les bandes sont dégradées, comme celles du système B, vers le rouge et elles peuvent être disposées dans le schéma 9.

SCHÉMA 9
 SeO_2 (système A).

$\begin{array}{c} v' \\ \backslash \\ v'' \end{array}$	0	1	2	3	4	5
0	45 554	559 46 113 555 756	46 668 556 757	47 224 554 757	47 778 551 754	48 329 751
1	—	45 357 554	45 911 556	46 467 560	47 024 554	47 578

L'ensemble des têtes est bien représentable par la formule :

$$v = 45\,554 + [558v' - 0,5v''] - 755v'' \quad (12)$$

Il résulte de la formule ci-dessus que les fréquences fondamentales de vibration à l'état normal et à l'état excité sont $558,5$ et 755 cm.^{-1} .

TABLEAU VII
Constantes moléculaires de SeO₂ (système B).

Etat normal					Etat excité						
ω_1'' (défor- mation)	$x_1''\omega_1''$	ω_2'' (symétrie)	$x_2''\omega_2''$	ω_3'' (anti- symétrie)	$x_3''\omega_3''$	ω_1' (défor- mation)	$x_1'\omega_1'$	ω_2' (symétrie)	$x_2'\omega_2'$	ω_3' (anti- symétrie)	$x_3'\omega_3'$
		917	2	1 173,2	3,2	247,9	2,4	657,9	1,1	781,1	2,8

TABLEAU VIII. — SeO_2 (système B).

Inten- sité	Transition $(\nu_1, \nu_2, \nu_3)'' \rightarrow (\nu_1, \nu_2, \nu_3)'$	ν observé	ν calculé	ν obs. — ν cal.
6	$(0, 0, 0)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$	35 082	35 082	0
6		(0, 1, 0)'	35 738	0
1		(0, 2, 0)'	36 391	0
6		(0, 3, 0)'	37 040	- 2
6		(0, 4, 0)'	37 693	+ 1
3		(0, 5, 0)'	38 339	0
2	$(0, 1, 0)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$	(0, 6, 0)'	38 981	- 2
0		(0, 7, 0)'	39 619	- 7
10		(0, 8, 0)'	34 170	+ 1
8		(0, 9, 0)'	34 819	- 6
8		(0, 2, 0)'	35 484*	+ 6
7		(0, 3, 0)'	36 133	+ 3
3	$(0, 2, 0)'' \rightarrow (0, 1, 0)'$	(0, 4, 0)'	36 789	+ 10
1		(0, 6, 0)'	38 060	- 10
8		(0, 8, 0)'	39 351*	- 2
4		(0, 9, 0)'	39 994*	+ 3
3		(0, 10, 0)'	40 619	- 8
3		(0, 11, 0)'	41 269	+ 8
8	$(0, 3, 0)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$	(0, 0, 0)'	33 245	- 15
8		(0, 1, 0)'	33 897	- 19
10		(0, 2, 0)'	34 569	0
1		(0, 3, 0)'	35 221	0
5		(0, 4, 0)'	35 862	- 8
4		(0, 5, 0)'	36 521	+ 5
1	$(0, 4, 0)'' \rightarrow (0, 1, 0)'$	(0, 6, 0)'	37 171	+ 10
0		(0, 7, 0)'	37 810	+ 6
2		(0, 8, 0)'	38 457	+ 13
1		(0, 9, 0)'	39 085	+ 3
1		(0, 10, 0)'	39 710	- 8
4		(0, 0, 0)'	32 360	+ 5
4	$(0, 5, 0)'' \rightarrow (0, 2, 0)'$	(0, 1, 0)'	33 010	- 1
3		(0, 2, 0)'	33 662	- 2
8		(0, 3, 0)'	34 303	- 13
3		(0, 7, 0)'	36 894	- 5
2		(0, 8, 0)'	37 526*	- 13
4		(0, 9, 0)'	38 174*	- 3
2	$(0, 6, 0)'' \rightarrow (0, 3, 0)'$	(0, 10, 0)'	38 819*	+ 6
1		(0, 2, 0)'	32 761	- 2
1		(0, 3, 0)'	33 414	- 1
3		(0, 7, 0)'	35 091	- 7
3		(0, 8, 0)'	36 643	+ 5
1		(0, 9, 0)'	37 282	+ 6
0	$(0, 7, 0)'' \rightarrow (0, 4, 0)'$	(0, 4, 0)'	33 166	- 1
6		(0, 8, 0)'	33 738*	- 3
3		(0, 9, 0)'	36 383*	+ 4
7		(0, 11, 0)'	37 643*	- 6
0		(0, 1, 0)'	30 311	- 9
0		(0, 5, 0)'	32 927	+ 6
8	$(0, 8, 0)'' \rightarrow (0, 5, 0)'$	(0, 9, 0)'	35 484*	- 2
5		(0, 0, 0)'	35 862	+ 4

TABLEAU VIII (suite)

Inten- sité	Transition $(v_1, v_2, v_3)'' \rightarrow (v_1, v_2, v_3)'$	ν observé	ν calculé	ν obs. — ν cal.
10	$(0, 0, 0)'' \rightarrow (0, 0, 2)'$	36 629	36 629	0
1	$(0, 0, 1)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$	33 913	33 915	— 2
8	$(0, 0, 2)'' \rightarrow (0, 0, 2)'$	35 473	35 462	+ 11
6	$(0, 0, 3)'' \rightarrow (0, 0, 3)'$	36 224 *	36 227	— 3
1	$(0, 0, 2)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$	32 751	32 755	— 4
1	$(0, 0, 1)'' \rightarrow (0, 0, 1)'$	33 531	33 531	0
8	$(0, 0, 2)'' \rightarrow (0, 0, 2)'$	34 303 *	34 302	+ 1
8	$(0, 0, 3)'' \rightarrow (0, 0, 3)'$	35 071 *	35 067	+ 4
2	$(0, 0, 3)'' \rightarrow (0, 0, 1)'$	32 378	32 377	+ 1
3	$(0, 0, 2)'' \rightarrow (0, 0, 2)'$	33 154	33 148	+ 6
1	$(0, 0, 3)'' \rightarrow (0, 0, 3)'$	33 913	33 913	0
1	$(0, 0, 4)'' \rightarrow (0, 0, 4)'$	34 661 *	34 672	— 11
3	$(0, 0, 4)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$	30 459	30 453	+ 6
0	$(0, 0, 3)'' \rightarrow (0, 0, 3)'$	32 761	32 765	— 4
10	$(0, 0, 4)'' \rightarrow (0, 0, 4)'$	33 510	33 524	— 11
1	$(0, 0, 5)'' \rightarrow (0, 0, 4)'$	32 387	32 383	+ 4
3	$(0, 0, 5)'' \rightarrow (0, 0, 5)'$	33 142	33 137	+ 5
5	$(0, 0, 0)'' \rightarrow (0, 0, 1)'$	35 862 *	35 858	+ 4
4	$(0, 1, 1)'' \rightarrow (0, 1, 1)'$	36 521 *	36 514	+ 7
1	$(0, 2, 1)'' \rightarrow (0, 2, 1)'$	37 171 *	37 167	+ 4
1	$(0, 3, 1)'' \rightarrow (0, 3, 1)'$	37 810 *	37 819	— 9
2	$(0, 4, 1)'' \rightarrow (0, 4, 1)'$	38 457	38 468	— 11
5	$(0, 5, 1)'' \rightarrow (0, 5, 1)'$	39 101	39 115	— 14
10	$(0, 0, 2)'' \rightarrow (0, 0, 2)'$	36 629 *	36 629	0
8	$(0, 1, 2)'' \rightarrow (0, 1, 2)'$	37 286 *	37 285	+ 1
5	$(0, 2, 2)'' \rightarrow (0, 2, 2)'$	37 937 *	37 938	— 1
2	$(0, 3, 2)'' \rightarrow (0, 3, 2)'$	38 594	38 590	+ 4
3	$(0, 4, 2)'' \rightarrow (0, 4, 2)'$	39 226 *	39 239	— 13
2	$(0, 5, 2)'' \rightarrow (0, 5, 2)'$	39 870 *	39 886	— 16
1	$(0, 1, 3)'' \rightarrow (0, 1, 3)'$	38 060 *	38 050	+ 10
2	$(0, 2, 3)'' \rightarrow (0, 2, 3)'$	38 694	38 703	— 9
8	$(0, 3, 3)'' \rightarrow (0, 3, 3)'$	39 351 *	39 355	— 4
5	$(0, 4, 3)'' \rightarrow (0, 4, 3)'$	39 994 *	40 004	— 10
8	$(0, 5, 3)'' \rightarrow (0, 5, 3)'$	40 631	40 651	— 20
2	$(0, 1, 4)'' \rightarrow (0, 1, 4)'$	38 819 *	38 809	+ 10
8	$(0, 2, 4)'' \rightarrow (0, 2, 4)'$	39 467	39 462	+ 5
8	$(0, 3, 4)'' \rightarrow (0, 3, 4)'$	40 114	40 114	0
4	$(0, 4, 4)'' \rightarrow (0, 4, 4)'$	40 746 *	40 763	— 17
1	$(0, 1, 5)'' \rightarrow (0, 1, 5)'$	39 572	39 563	+ 9
0	$(0, 2, 5)'' \rightarrow (0, 2, 5)'$	40 219 *	40 216	+ 3
8	$(0, 3, 5)'' \rightarrow (0, 3, 5)'$	40 856 *	40 868	— 12
3	$(0, 4, 5)'' \rightarrow (0, 4, 5)'$	41 504 *	41 517	— 13
5	$(1, 0, 0)'' \rightarrow (1, 0, 0)'$	35 327	35 325	+ 2
2	$(1, 1, 0)'' \rightarrow (1, 1, 0)'$	35 983	35 981	+ 2
10	$(1, 2, 0)'' \rightarrow (1, 2, 0)'$	36 629 *	36 634	— 5
8	$(1, 3, 0)'' \rightarrow (1, 3, 0)'$	37 286 *	37 286	0
5	$(1, 4, 0)'' \rightarrow (1, 4, 0)'$	37 937	37 935	+ 2
4	$(1, 5, 0)'' \rightarrow (1, 5, 0)'$	38 579	38 582	— 3
3	$(1, 6, 0)'' \rightarrow (1, 6, 0)'$	39 226 *	39 226	0
3	$(1, 7, 0)'' \rightarrow (1, 7, 0)'$	39 870	39 869	+ 1

TABLEAU VIII (suite et fin)

Inten- sité	Transition $(v_1, v_2, v_3)'' \rightarrow (v_1, v_2, v_3)'$	ν observé	ν calculé	ν obs. - ν cal.
1	$(0, 0, 0)'' \rightarrow (1, 8, 0)'$	40 508	40 509	— 1
6		36 224 *	36 219	+ 5
3		36 876	36 872	+ 4
2		37 526 *	37 524	+ 2
4		38 174 *	38 173	+ 1
5		38 833	38 820	+ 11
8		39 467	39 464	+ 3
8		40 105	40 107	— 2
4		40 746 *	40 747	— 1
2		41 379	41 385	— 6
2		42 003	42 021	— 18
0		37 108	37 106	+ 2
0		37 757	37 758	— 1
1		38 405	38 407	— 2
2		39 054	39 054	0
1		39 701	39 698	+ 3
8		40 336	40 341	— 5
1		40 968	40 981	— 13
1		41 617	41 619	— 2
10	$(0, 1, 0)'' \rightarrow (1, 0, 0)'$	34 410	34 412	— 2
8		35 071 *	35 068	+ 3
2		35 725	35 721	+ 4
3		36 383 *	36 373	+ 10
8		37 040 *	37 022	+ 18
1		39 581	39 596	— 15
8		40 226 *	40 234	— 8
8		40 856 *	40 870	— 14
3		41 504 *	41 504	0
1		34 661 *	34 650	+ 11
2		35 312	35 306	+ 6
1		35 974	35 959	+ 15
10		36 626 *	36 611	+ 18
2		39 208	39 194	+ 14
2		40 490	40 472	+ 18
0		41 096	41 108	— 12
2		36 199	36 193	+ 6

En comparant les formules (11) et (12), on voit qu'il n'y figure pas de fréquence commune. On peut en conclure que les systèmes de bandes A et B du bioxyde de sélénium sont complètement distincts et ne possèdent aucun niveau électronique commun.

Les longueurs d'onde et les nombres d'onde des bandes observées sont respectivement groupés dans la première et

la deuxième colonnes du tableau (IX). La troisième colonne contient les nombres d'onde calculés par la formule 12. Dans la dernière colonne se trouvent les différences entre les nombres d'onde observés et calculés.

TABLEAU IX
SeO₂ (système A).

λ air	ν observé	ν calculé	ν obs. — ν cal.
2 204,0	45 357	45 357	0
2 194,5	45 554	45 554	0
2 177,4	45 911	45 913	— 2
2 167,9	46 113	46 112	+ 1
2 151,4	46 467	46 469	— 2
2 142,1	46 668	46 668	0
2 125,9	47 024	47 023	+ 1
2 116,9	47 224	47 224	0
2 101,1	47 578	47 577	+ 1
2 092,3	47 778	47 778	0
2 068,5	48 329	48 332	— 3

Discussion. — Peu de temps après la publication de notre note ⁽⁶⁾ sur le spectre d'absorption de SeO₂ dans l'ultra-violet ordinaire (système B), Asundi, Gan-Khan et Samuel ⁽¹²⁾ ont annoncé aussi d'une façon sommaire un travail indépendant sur le même spectre. Le détail de leurs résultats a été publié récemment ⁽¹³⁾. La région d'absorption observée par ces auteurs est beaucoup plus petite que la nôtre et les bandes étudiées dans le même domaine (de λ 2 420 à 3 160) sont aussi moins nombreuses. Nos têtes de bandes et celles de Asundi et ses collaborateurs ne concordent pas bien. Il y a seulement 50 o/o de leurs bandes qui sont en accord avec les nôtres à 1 Å près.

⁽⁶⁾ *Loc. cit.*

⁽¹²⁾ ASUNDI, GAN-KHAN et SAMUEL. *Nature*, v. 136 (1935), p. 642.

⁽¹³⁾ ASUNDI, GAN-KHAN et SAMUEL. *Proc. Roy. Soc.*, v. 157 (1936), 28.

Asundi, Gan-Khan et Samuel font les trois hypothèses suivantes, sur lesquelles repose leur analyse :

1° Le système de bandes de SeO^2 qui se trouve entre λ 2 420 et 3 160 doit être comparable avec celui de SO^2 qui situé dans l'intervalle λ 2 630 — 3 880 ;

2° L'origine du système de SeO^2 doit être située à une longueur d'onde voisine de celle du système SeO , mais un peu plus grande. Cette hypothèse est énoncée par analogie avec ce qui se passe pour les spectres SO^2 et SO ;

3° Les grandeurs des fréquences de vibration de la molécule SeO^2 doivent être intermédiaires entre celles de la molécule SO^2 et les fréquences Raman des séléniates.

En partant de ces hypothèses, les physiciens hindous ont pu construire des schémas de vibration et obtenir des constantes moléculaires. Pour permettre la comparaison de leurs résultats et des nôtres, nous avons réuni dans le tableau X les diverses constantes moléculaires qui nous intéressent.

On voit d'après ce tableau que les fréquences de vibration correspondantes ne diffèrent pas beaucoup, mais les valeurs de la constante d'anharmonicité $x_2''\omega_2''$ ne sont pas d'accord, la nôtre est à peu près 3 fois moins grande. Il est intéressant de remarquer que la fréquence ω_1 qui se présente si souvent dans nos schémas de vibration a pu échapper à l'attention de Asundi et de ses collaborateurs. La longueur d'onde de notre bande origine $(0, 0, 0)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$ est beaucoup plus courte que celle qu'a admis Asundi. Elle est en effet même plus courte que celle de la bande origine $(0, 0)$ de SeO . La justification du choix de notre origine sera développée dans le paragraphe destiné à la comparaison des molécules des bioxydes du groupe du soufre.

Il faut signaler que nos schémas de vibration sont plus riches en bandes que ceux de Asundi et ses collaborateurs. La distribution des bandes dans nos schémas est aussi plus normale. Incidemment, remarquons que la bande origine

d'Asundi, c'est-à-dire la bande λ 3 070,4 que ce physicien et ses collaborateurs emploient pour comparer son intensité avec celle d'autres bandes à des températures variées n'existe pas dans nos spectrogrammes. Nous n'observons aucune bande dans l'intervalle compris entre λ 3 066 et 3 079, bien que nous ayons généralement observé plus de bandes qu'Asundi dans la région étudiée.

Outre les divergences expérimentales qui viennent d'être signalées, les hypothèses de Asundi et ses collaborateurs nous paraissent encore sujettes à deux objections.

a) Leurs deux premières hypothèses qui sont solidaires l'une de l'autre ne semblent pas entièrement justifiées. Nous verrons bientôt dans le quatrième chapitre de ce travail que les régions de bandes homologues des monoxydes du groupe du soufre varient régulièrement en se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on passe de O^2 à TeO . Il est naturel de supposer que la même régularité existe dans le groupe des bioxydes. A ce point de vue, on doit comparer le système de bandes de SeO^2 dont il s'agit avec le système de SO^2 qui se trouve dans une région de longueurs d'onde *plus petites*, et non le comparer comme le font Asundi et ses collaborateurs, avec le système de SO^2 dans l'ultra-violet proche.

b) Asundi, Gan-Khan et Samuel ont obtenu les fréquences de vibration de la molécule SeO^2 d'une façon qui n'est pas exempte d'arbitraire. Les valeurs qu'ils proposent pour les fréquences ω_3'' et ω_3' sont conformes à leur troisième hypothèse, et ils voient une autre confirmation de ces valeurs dans le fait que leur analyse entraîne la validité rigoureuse de la règle de sélection de Herzberg et Teller ⁽¹⁴⁾.

D'après cette règle théorique, les transitions antisymétriques ne peuvent se produire que si le changement de quantum Δv_3 est pair. C'est bien en effet ce que croient constater

(14) HERZBERG et TELLER. *Zts. Phys. Chem. B*, **21** (1933), 410.

Asundi et ses collaborateurs, mais ce qui est en complet désaccord avec nos schémas 5 et 6. Ce désaccord ne doit pas nous surprendre. La validité de la règle de Herzberg et Teller est d'après ses auteurs mêmes limitée au cas où la variation de distance inter-atomique $r'_e - r''_e$ entre l'état normal et l'état excité est petite. Dans le cas d'une molécule triatomique, telle que SeO^2 , les longueurs r représentent les distances entre l'atome Se et l'un des atomes O.

Or, les distances interatomiques de la molécule SeO^2 , c'est-à-dire les distances r''_e et r'_e entre les atomes Se et O, qui correspondent respectivement à l'état normal et à l'état excité sont actuellement inconnues. Mais on peut avoir leurs grandeurs approximatives par la considération suivante :

Avec les fréquences fondamentales ω''_e et ω'_e du système de bandes de la molécule SeO , on peut calculer les distances entre les noyaux r''_e et r'_e par la formule empirique de Morse (¹⁵).

$$\omega_e r_e^3 \doteq \text{constante (pour un groupe de molécules)} \quad (13)$$

En utilisant les constantes moléculaires $\omega''_e = 1\,123,7 \text{ cm.}^{-1}$ et $r''_e = 1,489 \text{ \AA}$ de la molécule SO (¹⁶), on obtient par la formule ci-dessus, $r'_e - r''_e = 0,327 \text{ \AA}$ pour la molécule SeO . D'après Martin la valeur correspondante pour la molécule SO est de $0,280 \text{ \AA}$. Ainsi on voit qu'on a :

$$[r'_e - r''_e]_{\text{SeO}} > [r'_e - r''_e]_{\text{SO}}.$$

La formule de Morse n'est assurément pas très exacte. On ne peut pas dire avec certitude que la valeur $r'_e - r''_e$ de la molécule SeO est plus grande que celle de la molécule SO ; mais ce que l'on peut dire est que leur ordre de grandeur est probablement le même. La justification de l'application de la loi de Morse pour la molécule SeO sera donnée dans le chapitre suivant.

Les fréquences de symétrie ω''_2 et ω'_2 de la molécule SeO^2 et

(¹⁵) MORSE. *Phys. Rev.*, **34** (1929), 57.

(¹⁶) E. V. MARTIN. *Phys. Rev.*, **41** (1932), 167.

les fréquences fondamentales de la molécule SeO ⁽¹¹⁾ sont respectivement très voisines. Il en est de même dans le cas des molécules SO^2 ⁽³⁾ et SO . Il est donc probable que les molécules SeO^2 et SeO d'une part et les molécules SO^2 et SO d'autre part ont aussi respectivement leurs valeurs de $r'_e - r''_e$ très voisines (voir « Liaison chimique et constantes moléculaires », p. 114). Puisque les valeurs de $r'_e - r''_e$ pour les molécules diatomiques SO et SeO sont presque les mêmes, l'ordre de grandeur de $r'_e - r''_e$ pour les molécules triatomiques SO^2 et SeO^2 doit être aussi le même.

Or, comme on sait, la règle de Herzberg et Teller dont la validité dépend de la grandeur de $r'_e - r''_e$, ne s'applique que très imparfaitement aux systèmes de bandes connus de SO^2 . Nous ne voyons pas la raison qui justifie Asundi et ses collaborateurs d'appliquer cette règle d'une façon rigoureuse au système de bandes étudié de SeO^2 .

L'ensemble des considérations critiques qui précèdent permet de comprendre qu'il existe des nombreuses discordances entre l'analyse vibratoire que nous proposons ici et celle qui a été donnée par Asundi et ses collaborateurs.

Aspect général du spectre d'absorption du bioxyde de tellure TeO^2 . — L'étude du spectre d'absorption de l'anhydride sélénieux SeO^2 nous a conduit à examiner celui de la molécule homologue TeO^2 . Le spectre d'absorption de la molécule TeO^2 comprend trois régions distinctes, comme celui de la molécule SeO^2 . La première région apparaît quand la température est de 720° environ. Elle s'étend, vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à λ 3 000 et vers les petites longueurs d'onde, elle pénètre certainement dans la région de Schumann. L'absorption ne paraît présenter aucune structure de bandes dans cette région. La seconde région qui apparaît vers la même température que la première a son maximum

⁽¹¹⁾ et ⁽³⁾ *Loc. cit.*

vers λ 3 580 et est résolue en bandes qui s'étendent de 3 000 à 4 700 Å environ. La troisième région n'apparaît qu'à une température beaucoup plus élevée, supérieure à 1 250°, et nécessite par suite une densité de vapeur notable. Son maximum se place vers λ 4 980 et, du côté des grandes longueurs d'onde, elle atteint le domaine des radiations jaunes. Cette région est comme la précédente résolue en bandes. Les bandes de la région 2 et surtout celles de la région 3 sont diffuses, sauf quelques-unes dont les têtes sont assez nettes et qui sont alors dégradées vers le rouge.

Remarque sur la dissociation de la molécule TeO^2 . — Les résultats précédents ne sont valables que si la densité de la vapeur utilisée est assez forte. Si elle est très forte, l'absorption ultra-violet peut devenir totale au dessus de 1 000°. Si, au contraire, la densité de vapeur reste faible, il apparaît, à 1 000°, dans l'ultra-violet, un spectre d'absorption nouveau, d'allure bien différente, qui appartient à la molécule diatomique TeO . Je traiterai de ce spectre diatomique plus tard, dans le quatrième chapitre.

L'apparition du spectre d'absorption de la molécule TeO nous montre clairement qu'il y a dissociation du composé TeO^2 vers 1 000° et que la réaction chimique mise en jeu est la suivante :



Nous avons vu plus haut que la molécule SeO^2 est, elle aussi, dissociable par la chaleur, mais la réaction chimique est différente (voir p. 25).

Les bandes du spectre d'absorption de TeO^2 . — Etant donné leur caractère diffus, la détermination de la position des bandes est difficile. Nous nous sommes contenté de mesurer seulement les bandes qui se trouvent dans l'intervalle λ 3 200-3 900. Les bandes de ce domaine paraissent, en général, plus nettes et sont plus régulièrement distribuées que les autres.

TABLEAU XI. — TeO_2 .

Intensité	λ air	ν vide	Observation
0	3227,7	30 973	
1	59,7	668	
0	70,8	565	
0	91,3	375	
1	3 310,0	203	
0	19,0	121	
0	28,9	30 032	
1	33,7	29 988	très diffuse
0	53,4	812	
0	55,5	789	
2	79,3	584	
1	90,5	486	
3	3 405,7	354	
1	13,8	284	
2	28,9	155	
3	31,3	135	
0	39,0	070	
3	54,1	28 943	
2	80,8	721	très diffuse
3	82,8	705	nette
1	91,5	633	assez nette
2	3 507,5	513	assez nette
1	10,2	480	
3	33,1	295	
2	48,5	173	
3	63,8	052	
1	73,0	27 979	
4	90,8	841	nette
4	3 617,8	633	
2	33,2	516	
0	35,7	497	
3	48,0	405	
2	52,3	373	
3	78,8	175	
2	81,2	157	
4	3 706,4	26 973	
2	22,9	853	
2	25,4	835	
3	36,5	753	
2	40,8	725	
4	71,0	511	
4	72,9	497	
4	99,9	309	
3	3 818,6	180	
3	41,1	027	
3	58,6	25 909	
3	69,8	834	
4	91,1	693	assez nette
1	99,7	636	
4	3 922,8	485	assez nette
4	42,7	356	
4	60,1	245	assez nette
4	93,9	031	
3	4 029,0	24 813	

SCHEMA 10. — TeO_2 .
 $(0, 0, 0)'' \longrightarrow (v_1, 0, v_3)'$.

$\frac{v_3'}{v_1'}$	0	1	2	3	4	5	6
0	25 636 198	673	664	660	28 295 208	28 943 212	29 584 205
1	25 834 193	677	664	666	28 503 202	29 155 199	29 789 199
2	26 027	689	657	679	28 705	29 354	29 988

SCHEMA 11. — TeO_2 .
 $(0, 0, 0)'' \longrightarrow (0, v_2, v_3)'$.

$\frac{v_3'}{v_2'}$	0	1	2	3	4	5	6
0	5 636 544	673	664	660	28 295	28 943 543	29 584 537
1	26 180 545	673	663	657	—	29 486 546	30 121 547
2	26 725	680	647	669	—	30 032 533	30 668
3	—	—	—	—	—	30 565	—

Les longueurs d'onde dans l'air et les nombres d'onde dans le vide sont inscrits dans la deuxième et la troisième colonnes du tableau XI. Les intensités des bandes jugées visuellement sont indiquées dans la première colonne.

Structure de vibration du système de bandes de TeO^2 . — Le tableau XI contient environ 60 bandes d'absorption dont 55 o/o peuvent être disposées dans deux schémas de vibration cohérents.

L'ensemble des têtes dans les schémas 10 et 11 est représentable par la formule :

$$\nu = 25\,636 + 206\nu'_1 - 3\nu'^2_1 + 545\nu'_2 - \nu'^2_2 + 675\nu'_3 - 2,7\nu'^2_3. \quad (14)$$

On déduit de cette formule les fréquences de déformation ω'_1 , de symétrie ω'_2 et d'antisymétrie ω'_3 qui correspondent à l'état excité, et elles sont respectivement égales à 209, 546 et 677,7. Nous n'avons pu reconnaître dans le cas de TeO^2 aucun groupement de bandes permettant de déterminer les vibrations de l'état fondamental.

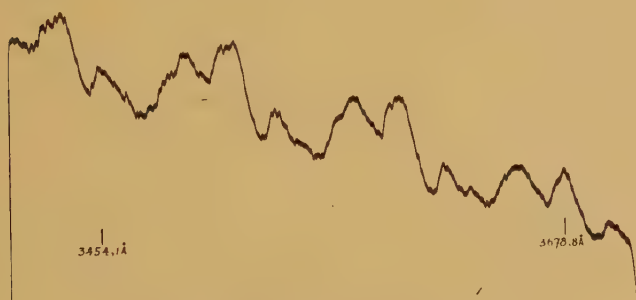


Fig. 5. — Bandes d'absorption de TeO^2 .

Dans le tableau XII sont données les positions des bandes calculées d'après la formule (14) et les valeurs observées. Les intensités des bandes sont indiquées dans la première colonne. Dans la dernière colonne se trouvent les différences entre les nombres calculés et observés.

TABLEAU XII. — TeO_2 .

Inten- sité	Transition $(v_1, v_2, v_3)'' \rightarrow (v_1, v_2, v_3)'$	ν observé	ν calculé	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{cal.}}$
1	$(0, 0, 0)'' \rightarrow (0, 0, 0)'$	25 636	25 636	0
4	$(0, 0, 1)'$	26 309	26 308	+ 1
4	$(0, 0, 2)'$	26 973	26 975	- 2
4	$(0, 0, 3)'$	27 633	27 637	- 4
3	$(0, 0, 4)'$	28 295	28 293	+ 2
3	$(0, 0, 5)'$	28 943	28 944	- 1
2	$(0, 0, 6)'$	29 584	29 589	- 5
3	$(1, 0, 0)'$	25 834	25 839	- 5
4	$(1, 0, 1)'$	26 511	26 511	0
2	$(1, 0, 2)'$	27 175	27 178	- 3
4	$(1, 0, 3)'$	27 841	27 840	+ 1
2	$(1, 0, 4)'$	28 503	28 496	+ 7
2	$(1, 0, 5)'$	29 155	29 147	+ 8
0	$(1, 0, 6)'$	29 789	29 792	- 3
3	$(2, 0, 0)'$	26 027	26 036	- 9
2	$(2, 0, 1)'$	26 716	26 708	+ 8
2	$(2, 0, 2)'$	27 373	27 375	- 2
3	$(2, 0, 3)'$	28 052	28 037	+ 15
3	$(2, 0, 4)'$	28 705	28 693	+ 12
3	$(2, 0, 5)'$	29 354	29 344	+ 10
1	$(2, 0, 6)'$	29 988	29 989	- 1
3	$(0, 1, 0)'$	26 180	26 180	0
2	$(0, 1, 1)'$	26 853	26 852	+ 1
2	$(0, 1, 2)'$	27 516	27 519	- 3
2	$(0, 1, 3)'$	28 173	28 181	- 8
1	$(0, 1, 5)'$	29 486	29 488	- 2
0	$(0, 1, 6)'$	30 121	30 133	- 12
2	$(0, 2, 0)'$	26 725	26 722	+ 3
3	$(0, 2, 1)'$	27 405	27 394	+ 11
3	$(0, 2, 2)'$	28 052	28 061	- 9
2	$(0, 2, 3)'$	28 721	28 723	- 2
0	$(0, 2, 5)'$	30 032	30 030	+ 2
0	$(0, 2, 6)'$	30 668	30 675	- 7
0	$(0, 3, 5)'$	30 565	30 570	- 5

L'enregistrement au microphotomètre d'une partie du système intéressant du spectre d'absorption TeO_2 est reproduit sur la figure 5.

Régularités entre les constantes moléculaires des bioxydes du groupe du soufre. — Récemment Chow Tung-Ching ⁽³⁾ a

⁽³⁾ *Loc. cit.*

TABLEAU XIII

Molécule	Région spectrale	Bande origine (0, 0, 0)'' → (0, 0, 0)'	Etat normal			Etat excité		
			ω_1''	ω_2''	ω_3''	ω_1'	ω_2'	ω_3'
SO ₂	λ 2 000 — 2 600	46 000 (2 174 Å)	525	1 150	1 360	350	750	(1 110 ?)
SeO ₂	λ 2 380 — 3 298	35 082 (2 849,7 Å)		917	1 173,2	247,9	657,9	781,8
TeO ₂	λ 3 250 — 3 900	35 636 (3 899,7 Å)				209	546	677,7

étudié le système de bandes du bioxyde de soufre SO^2 qui se trouve dans la région comprise entre λ 2 000 et 2 600. Il a confirmé de la sorte les trois fréquences fondamentales de la molécule SO^2 à l'état normal et il a donné de plus, les fréquences $\omega'_1 = 350$, $\omega'_2 = 750$ pour l'état excité. L'origine de ce système est au voisinage de $46,000 \text{ cm.}^{-1}$ (λ 2 174). D'après Chow, ce système de bandes et celui qui se trouve dans la région comprise entre λ 2 600 et 3 880 ont l'état normal en commun, mais leurs états excités sont différents. Le système de bandes de Chow a été retrouvé et étendu récemment du côté des très courtes longueurs d'onde par Herreng⁽¹⁷⁾. Les résultats de Chow sur le spectre de SO^2 semblent à plusieurs égards comparables avec nos résultats sur les spectres de SeO^2 et TeO^2 . Dans le tableau XIII sont classées les constantes moléculaires de SO^2 obtenues par Chow et celles des molécules SeO^2 et TeO^2 obtenues par nous-même.

Dans une note⁽¹⁸⁾ précédente, nous avons mis en évidence des variations régulières entre les constantes moléculaires des monoxydes du groupe du soufre. Nous voyons, comme en témoigne le tableau XIII, que des régularités semblables continuent à exister entre les bioxydes du même groupe.

Résumé. — Nous avons mis en évidence et étudié qualitativement et quantitativement plusieurs systèmes de bandes d'absorption entièrement nouveaux, appartenant respectivement aux molécules SeO^2 et TeO^2 .

Les résultats d'Asundi et ses collaborateurs sur la structure de vibration du spectre de SeO^2 ont été discutés d'une façon assez complète.

La règle de sélection de Herzberg et Teller pour le changement du quantum antisymétrique Δv_3 n'est pas applicable

⁽¹⁷⁾ PIERRE HERRENG, *Revue d'Opt.*, 15° (1936), 413.

⁽¹⁸⁾ CHOONG SHIN-PIAW, *C. R.*, 201 (1935), 1181.

aux systèmes de bandes de SeO^2 et TeO^2 , comme on l'observe déjà dans le cas du spectre de SO^2 .

Enfin, nous avons mis en évidence une régularité entre les constantes moléculaires des bioxydes du groupe du soufre.

CHAPITRE III

Spectre d'émission du monoxyde de sélénium SeO .

Introduction. — Les résultats obtenus avec le spectre d'absorption du bioxyde de sélénium SeO_2 , nous ont montré qu'il existe une analogie remarquable entre les spectres des molécules triatomiques SO_2 et SeO_2 . On peut s'attendre à une analogie semblable pour les molécules diatomiques SO et SeO , qui leur correspondent. Pour essayer de vérifier cette analogie, nous avons effectué une étude systématique du spectre de la molécule SeO . D'abord nous avons tâché d'obtenir un spectre d'absorption de SeO , en utilisant le procédé mentionné au chapitre précédent (voir « Remarque sur la dissociation de SeO_2 »). Mais l'expérience s'est montrée négative. Nous nous sommes alors occupés du spectre d'émission, dont l'étude nous a conduits à la découverte d'un spectre ⁽¹⁾ de bandes dans le proche ultra-violet.

Montage spectrographique. — Le spectre de bandes nouveau de la molécule SeO a été obtenu tout d'abord à l'aide d'un spectrographe ordinaire en quartz d'une dispersion d'environ 8 Å par millimètre dans la région étudiée. Les spectrogrammes ainsi obtenus étaient suffisants pour effectuer une analyse de la structure de vibration. Mais pour résoudre la structure de rotation, un appareil de dispersion notablement plus grande était indispensable. C'est pour obtenir cette résolution que nous nous sommes servis d'un

⁽¹⁾ L. et E. BLOCH et CHOONG SHIN-PIAW. *C. R.*, **201** (1935), 824.

grand réseau de Rowland, appartenant à la collection de l'Ecole Polytechnique, et généreusement prêté au laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure.

a) *Montage du réseau.* — Le réseau employé possède 110 000 traits sur une longueur de 15 cm. et a un rayon de 6 m. 40. Ses défauts optiques ont été étudiés d'une façon assez complète par P. Lacroute ⁽²⁾. En somme c'est un réseau de très bonne qualité. Nous avons utilisé le montage de Paschen pour explorer simultanément tout le spectre. Le

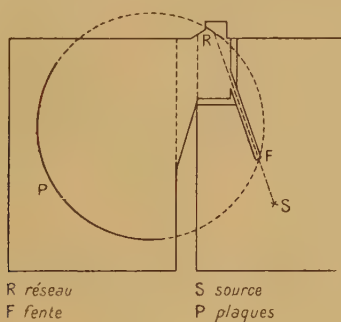


Fig. 6.

réseau est placé dans une niche creusée dans le mur d'une première cave, la fente est sur le cercle de Rowland à 3 m. 90 du réseau. Des châssis sont installés sur le cercle de Rowland dans une deuxième cave. Le mur qui sépare les deux caves a été percé sur une hauteur de 20 cm. et sur une longueur suffisante pour permettre le passage de la lumière. La figure 6 montre schématiquement l'ensemble de l'installation.

Des rails courbes épousent la forme du cercle de Rowland, ils portent des traverses graduées sur lesquelles coulisent les châssis porte-plaques. Les plaques photographiques sont du format 3 cm. $\times$ 18 cm.

(2) P. LACROUTE *C. R.*, 194 (1932), 1803.

Les remises en point, assez fréquentes, sont faites rapidement grâce à de petits châssis auxiliaires, qu'on peut fixer sur les châssis ordinaires. Chaque petit châssis porte une plaque photographique qui y repose obliquement. En comparant les différentes parties des raies spectrales le long de la hauteur, on détermine avec aisance et rapidité la mise au point la plus correcte.

Un volet, porté par la voûte de la cave, permet de masquer une partie des plaques avant de photographier un spectre de référence.

b) *Réglages de température.* — Le calcul suivant montre la sensibilité du réseau à l'égard des variations de température.

Soient m l'ordre spectral dans lequel on opère, e la distance entre les traits consécutifs du réseau, i et i' respectivement les angles d'incidence et de diffraction. La position d'une raie de longueur d'onde λ peut se déterminer par la formule classique :

$$m\lambda = e(\sin i + \sin i'),$$

si la température du réseau varie de t à $t + \Delta t$ la position originale de la raie λ sera occupée par une autre raie qui a la longueur d'onde $\lambda + \Delta\lambda$, de sorte que :

$$m(\lambda + \Delta\lambda) = (e + \Delta e)(\sin i + \sin i').$$

D'où :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta e}{e}.$$

La quantité $\frac{\Delta e}{e}$ est évidemment égale à $\alpha\Delta t$, où α est le coefficient de dilatation du métal sur lequel est tracé le réseau. Or si l'on suppose que la variation de température Δt entraîne un déplacement des raies égal au pouvoir séparateur linéaire du réseau, on peut écrire :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{mN}$$

où N est égal au nombre des traits du réseau. En remplaçant $\Delta\lambda/\lambda$ par son équivalent, on a :

$$mN\alpha\Delta t = 1.$$

Le réseau est tracé sur bronze : $\alpha = 2.10^{-5}$ et $N = 110\ 000$. Dans le troisième ordre, pour que le déplacement des raies n'atteigne pas le quart du pouvoir séparateur il faut que la température du réseau ne varie pas de 0,04 d'egré.

Pour que les raies spectrales soient bonnes, il est donc nécessaire qu'au cours d'une pose la température du réseau reste pratiquement invariable à quelques centièmes de degré près. Notre réseau est placé dans une cave, mais l'effet des variations de température de l'air est cependant notable ⁽³⁾. Sans intervention d'aucun facteur étranger, il n'était pas rare de voir la température du réseau varier de 1/10 de degré

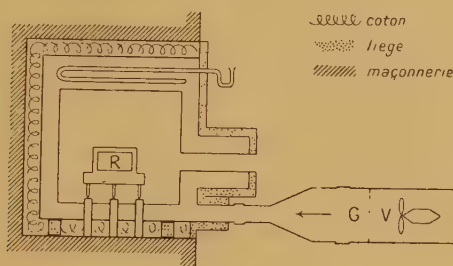


Fig. 7.

en deux heures. Dans les conditions réelles d'expérience, à cause du dégagement de chaleur par le tube à décharge et par d'autres parties du circuit électrique, la variation de température était encore beaucoup plus grande. Pour une pose de l'ordre de 5 heures qui était souvent nécessaire, il est donc indispensable d'effectuer un réglage minutieux de la température.

A cet effet, on a entouré le réseau R d'une caisse à double paroi parcourue par le courant d'air produit par un ventilateur V. Un thermomètre à toluène T placé dans la caisse

⁽³⁾ H. ABRAHAM. *Journal de Physique*, **3** (1932), 160 S ; E. HOCHARD. *Thèse* (1935), 30.

règle par l'intermédiaire d'un système de relais le courant d'alimentation d'une grille chauffante G, interposée sur le trajet de l'air. La figure 7 montre très schématiquement le dispositif adopté.

La caisse est percée de trous pour permettre le passage de la lumière, elle est portée par des tasseaux de liège et soigneusement isolée du côté de l'extérieur avec du coton floconneux et des plaques de liège. La monture du réseau repose sur le mur par l'intermédiaire de trois pieds en silice qui traversent la caisse. La traversée est rendue étanche à l'air à l'aide de joints en caoutchouc. Ces joints et d'autres

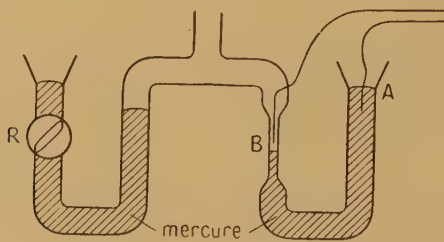


Fig. 8.

joints placés sur la canalisation d'air évitent complètement la transmission des vibrations du ventilateur au réseau. La plus grande partie de l'air qui a traversé la caisse est rejetée dans la salle loin des régions où passe la lumière, une faible partie peut être envoyée à l'intérieur de l'enceinte sous le socle du réseau.

Le thermomètre M est constitué par un long tube en cristal mince rempli de toluène. Il est fermé à un bout et terminé à l'autre par deux tubes en U remplis de mercure (voir fig. 8). Le thermomètre est recourbé de façon que l'on puisse le sortir de la caisse pour nettoyage sans déranger le réseau.

Un robinet R (fig. 8) noyé dans du mercure ferme une des branches en U. Un fil de platine plonge en A dans le mer-

cure, un autre traverse la paroi et pénètre en B dans un capillaire de 1 mm² 5 de section.

Quand la température s'élève, le toluène se dilate, repousse le mercure et le contact B se rompt, l'inverse se produit quand la température s'abaisse. Pour obtenir la rupture du contact à la température désirée, on fait entrer ou sortir du mercure par le robinet R qu'on ferme ensuite. Une différence de température de 1/100 de degré entraîne un déplacement de 1 mm. 5 de mercure dans le capillaire, ce qui suffit largement pour assurer la sécurité des contacts et des ruptures tant que le mercure reste propre.

Afin de maintenir propre la surface du mercure on utilise le contact B seulement pour couper des courants faibles et sous de faibles tensions ; il faut utiliser un relais pour commander le chauffage de la grille G. Nous avons adopté un système de relais à lampes.

Afin que les raies restent bonnes, il est encore nécessaire que les plaques photographiques ne se déplacent pas en cours de pose. Il était donc convenable de régler au moins grossièrement la température dans la chambre des plaques. Un ventilateur fixé à la voûte brasse l'air de la salle ; une résistance chauffante est placée juste au-dessous ; un thermomètre à toluène coupe le courant dans la résistance par l'intermédiaire d'un système de relais. On règle ainsi la température dans la chambre des plaques à 0,1 degré près. L'expérience montre que cette constance suffit.

Déplacement des raies spectrales. — Malgré le dispositif adopté pour le réglage de la température, notre système spectrographique ne nous permettait pas d'utiliser des poses très longues (24 heures par exemple). En fait, il arrivait souvent alors qu'une raie simple apparaissait double ou même multiple sur les clichés. Cette multiplicité des raies n'était pas due à l'insuffisance du réglage de température du réseau. Car un effet de température aurait été progressif

et les raies auraient paru larges ou floues, mais non multiples. Elle n'était pas due non plus à la dilatation des rails qui portaient les plaques photographiques ; car le sens de déplacement des raies par rapport aux rails était toujours le même. La seule interprétation admissible est que le réseau ou la fente ou peut-être tous les deux subissent des changements de position brusques pendant la pose. Ces changements devaient être provoqués par l'instabilité mécanique du bâtiment. L'expérience montre que les déplacements de raies ne se produisent que très rarement si la pose ne dépasse pas une durée de l'ordre de 5 heures.

Sources de lumière. — Le grand réseau de Rowland est malgré ses qualités optiques un appareil peu lumineux. Il fallait donc employer une source intense et stable ; problème toujours difficile à résoudre, surtout pour le cas où la durée de la pose est étroitement limitée. Nous avons dû faire de nombreux essais avant de réaliser une source qui permette d'obtenir de bons clichés avec une pose de l'ordre de 5 heures.

a) *Excitation par un oscillateur à ondes entretenues.* — Nous avons tout d'abord obtenu le spectre de bandes d'émission de SeO par la décharge électrique dans la vapeur d'anhydride sélénieux SeO_2 . L'excitateur employé était un générateur d'ondes entretenues du type Esclangon ⁽⁴⁾. La puissance dissipée par ce générateur était de 400 watts ; la tension aux plaques des lampes émettrices était de 3 000 volts ; la longueur d'onde des oscillations du circuit était d'environ 13 m.

Le tube à décharge était un cylindre en silice de 10 cm. de longueur et de 3 cm. de diamètre fermé à un bout par une fenêtre plane F perpendiculaire à l'axe de la self. C'est dans la direction de cet axe que les observations spectroscopiques

(4) FÉLIX ESCLANGON. *Rev. d'opt.*, **11** (1932), 399.

piques se faisaient. Un petit tube B muni d'anhydride sélénieux était soudé au milieu du tube principal. L'ensemble du tube à décharge a la forme de la figure 9.

Ce tube devait se placer dans la self du circuit oscillant et devait être relié à une pompe à mercure. La pression nécessaire à l'entretien de la décharge était obtenue en chauffant légèrement le tube à l'aide d'un chalumeau. La décharge électrique décomposait partiellement l'anhydride sélénieux. Pour maintenir une pression convenable, la pompe à mercure devait fonctionner continuellement durant l'excitation.

L'anhydride sélénieux préparé par combinaison directe

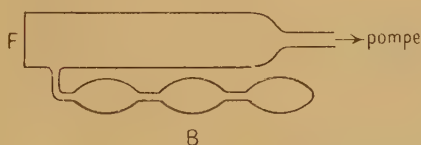


Fig. 9.

contient toujours de la vapeur d'eau. La présence de cette vapeur donnait un spectre de bandes intenses de la molécule OH au-dessous de λ 3 070. Ce spectre d'impureté aurait pu masquer une partie des bandes de SeO qui se trouvent dans ce domaine. Il fallait donc sécher l'anhydride avant toute expérience. Le moyen le plus efficace pour chasser la vapeur d'eau m'a paru être la distillation répétée dans le vide. Les boules du tube latéral B étaient destinées à cet usage.

b) *Tube de Geissler de grande puissance.* — Bien que la source fournie par l'excitation sans électrodes fût très suffisante pour le spectrographe à prisme, elle était beaucoup trop faible pour le grand réseau de Rowland. L'expérience a montré qu'avec une telle source, une pose de 10 heures ne pouvait faire apparaître que quelques traces de bandes fortes dans le spectre du premier ordre. Pour obtenir des clichés

utilisables dans le spectre du deuxième ordre, il aurait été nécessaire probablement de prolonger la durée de pose dix fois plus. A cause du déplacement accidentel des raies mentionné plus haut, on ne pouvait pas faire une pose si longue. Il a donc fallu abandonner cette source de lumière.

J'ai alors essayé de constituer une source intense avec un tube de Geissler. J'ai fait quelques essais sur la forme du tube à décharge afin de trouver la forme la plus convenable pour le réseau. La comparaison faite entre un tube A à capillaire que l'on observe en bout et un tube B que l'on observe latéralement me paraît particulièrement intéressante. Il ne semble pas inutile de la décrire avec quelque détail. Les figures 10 et 11 représentent schématiquement les formes de ces deux tubes.

Les tubes munis de grosses électrodes en nickel étaient construits en pyrex. La fenêtre F du type A et le capillaire C du type B étaient en silice. On les avait soudés aux tubes principaux à l'aide de raccords quartz-pyrex. Q était une grande boule servant de réservoir à sélénium pur. Cette boule était reliée par un bout au capillaire et par l'autre, avec interposition d'un régulateur de pression, à un réservoir contenant du permanganate de potassium pur. Ce réservoir et le régulateur ne sont pas reproduits dans les figures. Le four électrique E servait à faire évaporer le sélénium.

A ce propos, remarquons qu'au lieu d'utiliser directement la vapeur d'anhydride sélénieux SeO_2 dans le tube à décharge comme nous l'avions fait avec l'excitation par les ondes entretenues, nous avons employé ici les constituants de l'anhydride, à savoir l'oxygène et le sélénium. Les raisons de cette modification sont les suivantes :

- 1) L'anhydride sélénieux est un corps solide à température ordinaire. Si on l'emploie comme véhicule de la décharge, il est nécessaire de chauffer le tube à décharge dans un four électrique afin de maintenir, tout le long du parcours électri-

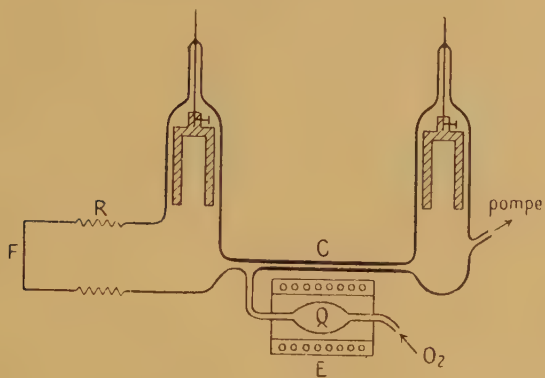


Fig. 10, type A.

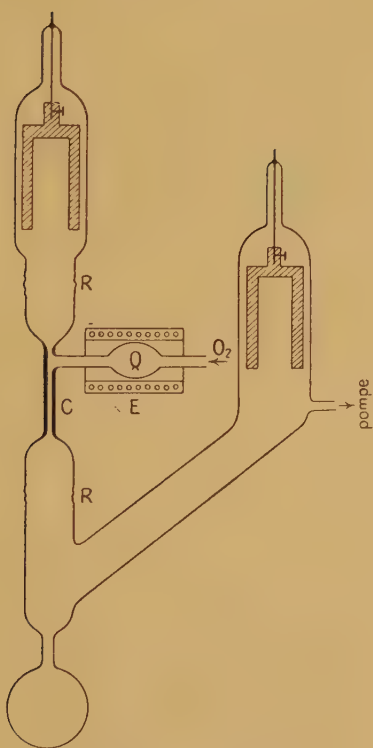


Fig. 11, type B.

que, une pression convenable. En employant le procédé *synthétique*, par apport d'oxygène, le chauffage cesse d'être nécessaire.

2) L'anhydride sélénieux est un bon absorbant de la vapeur d'eau. Il est très difficile de le rendre spectroscopiquement sec surtout quand la quantité mise en œuvre est grande comme dans le cas actuel. Le procédé synthétique nous fournit un moyen simple et efficace de supprimer la vapeur d'eau.

Nous disposions d'un transformateur de 5 kVA pour produire la décharge non condensée. La tension maximum qu'on peut atteindre en circuit ouvert était de 3 kV. La pression de gaz convenable pour le passage était de l'ordre de 1/100 de millimètre.

Avec la même dissipation d'énergie et la même durée de pose, l'expérience montre qu'un tube du type A est beaucoup plus efficace qu'un tube du type B. Dans son travail sur le spectre d'émission de SO, Martin ⁽⁵⁾ préférait cependant un tube analogue au type B. D'après lui, les tubes du type A sont à rejeter, à cause de l'absorption éventuelle du spectre de SO par le gaz SO₂, qui possède des bandes d'absorption dans la région d'émission de SO. La même difficulté serait à craindre, semble-t-il, pour SeO, puisque les vapeurs de ce corps et celles du sélénium absorbent aussi la lumière ultraviolette. Il est donc paradoxal que la conclusion de Martin à l'égard de la forme du tube soit entièrement différente de la nôtre. Cette divergence n'est pas difficile à comprendre ; car les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Dans la décharge condensée de Martin la pression de SO₂ employée était grande, de l'ordre de 2 cm. Si l'on utilisait un tube de la forme A, l'absorption de la lumière le long du tube à décharge peut être très considérable. Mais la pression de notre tube à décharge n'était que de l'ordre

(5) E. V. MARTIN. *Phys. Rev.*, V, 41 (1932), 164.

de 1/100 de millimètre, et l'absorption le long du capillaire devait être négligeable. Cette vue est confirmée par le fait que la lumière reçue par le spectrographe augmentait avec la longueur du capillaire. Quant à l'absorption dans l'espace entre le capillaire et la fenêtre, elle était sans doute pratiquement nulle, car les vapeurs de SeO_2 et de sélénium se condensaient rapidement sur les parois froides aussitôt qu'elles sortaient du capillaire.

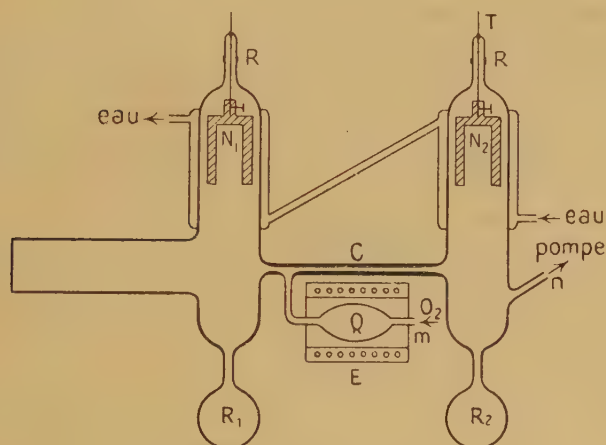


Fig. 12.

Un tube en pyrex de la forme A ne supporte pas une décharge très intense (par exemple, une dissipation d'énergie supérieure à 400 watts); car la chaleur dégagée fait fondre le capillaire et les parois des électrodes. Il était indispensable de construire un tube tout en silice, pour que l'on pût avoir une source suffisamment intense. Le tube en silice finalement adopté était en principe analogue au type A sauf une légère modification indiquée sur la figure 12.

C'est un tube d'une longueur de 20 cm. et d'un diamètre intérieur de 7 mm. La boule Q contenait environ 60 g. de

sélénium pur. Cette quantité était suffisante pour une pose de 5 heures. Les électrodes creuses en nickel N_1 et N_2 avaient 2 cm. de diamètre extérieur et 10 cm. de longueur. Elles étaient reliées aux fils de tungstène T à l'aide de vis. Ces fils de tungstène étaient soudés au tube principal par des raccords quartz-pyrex. Les réservoirs R_1 et R_2 étaient destinés à recueillir le sélénium usé. La chaleur dégagée par les électrodes était telle qu'il était nécessaire de l'enlever par un courant d'eau afin que la température de la salle ne varie pas trop pendant l'expérience.

Le tube décrit ci-dessus pouvait fonctionner d'une façon continue sous une dissipation d'énergie de 3 kVA. Avec ce tube, nous avons pu obtenir presque toutes les bandes de SeO dans le spectre du 2^e ordre et plusieurs bandes fortes dans le 3^e avec une pose de 5 heures.

Réglage de la pression. — La pression de l'oxygène dans le tube à décharge était réglée à l'aide d'un dispositif visible sur la figure suivante.

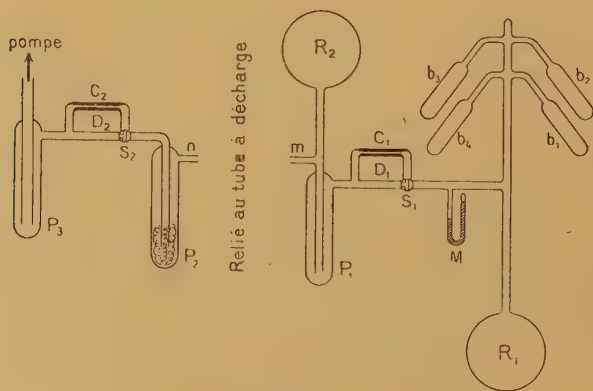


Fig. 13

Le permanganate de potassium qui fournissait l'oxygène nécessaire était conservé dans les boules b_1 , b_2 , etc. Le petit

manomètre M servait à indiquer la pression dans le réservoir R_1 dont la capacité était de 2 litres. Immédiatement après le monomètre se trouvait un robinet à trois voies S_1 . On pouvait faire communiquer le réservoir R_1 avec la branche large D_1 ou avec le capillaire C_1 à l'aide du robinet S_1 . La branche D_1 servait à faire rapidement le vide dans le réservoir R_1 et le capillaire C_1 à régler le débit de gaz en cours de décharge. L'oxygène dégagé par le permanganate contenait une quantité de vapeur d'eau notable. On employait le piège à air liquide P_1 pour le sécher. Le ballon R_2 de 2 litres était placé sur la canalisation pour augmenter la capacité du tube à décharge et ainsi rendre la décharge plus stable. L'entrée du tube à décharge, m , était reliée au col du ballon R_2 à l'aide d'un raccord quartz-pyrex. La sortie du tube, n , était reliée au piège à air liquide P_2 par un autre raccord. Ce piège dans lequel on avait mis du coton de verre retenait les vapeurs ou plutôt les poussières de sélénium et de son bioxyde qui avaient été entraînées par le courant d'oxygène. Le robinet à trois voies S_2 commandait les canalisations C_2 et D_2 exactement comme S_1 . Le piège à air liquide P_3 supprimait la vapeur de mercure émanée de la pompe. L'installation à vide était à deux étages ; le vide préliminaire était fait par une pompe à huile, une pompe à condensation à vapeur de mercure donnant le bon vide.

Aspect général du spectre de SeO . — L'excitation par ondes entretenues dans la vapeur d'anhydride sélénieux donne un spectre de bandes nouveau dans l'ultra-violet ordinaire. Ce spectre a été tout d'abord obtenu à l'aide d'un spectrographe en quartz. Par sa nature, le spectre nouveau n'est pas intense ; il est plus faible que le système principal Se^2 . La région observable s'étend de λ 3 950 à 2 760 environ. Aux longueurs d'onde plus grandes, il est en grande partie masqué par des bandes fortes du sélénium, car on ne saurait éviter une décomposition partielle de l'anhydride par la décharge elle-

même, avec mise en liberté de sélénium. Toutes les bandes nouvelles sont dégradées vers le rouge sauf quelques bandes faibles qui semblent dégradées dans l'autre sens.

D'après le mode de distribution des bandes, on peut arbitrairement diviser le spectre en deux parties. La partie située au-dessus de λ 3 000 environ possède généralement des bandes très régulièrement espacées. La plupart des bandes qui y sont comprises paraissent être doubles. Les écartements des doublets sont assez grands; ils varient de 48 à 75 cm^{-1} environ. La composante de plus grande longueur d'onde est la plus intense, mais en général la moins nette. Avec la dispersion utilisée (8 Å par millimètre environ) un assez grand nombre de bandes présente une structure de rotation déjà bien visible. L'aspect général des bandes ressemble à celui du spectre de SO et a tous les caractères d'un spectre de molécule diatomique. Nous verrons bientôt que presque toutes les bandes de cette partie du spectre sont attribuables à la molécule diatomique SeO. Les bandes de la partie au-dessous de λ 3 000 sont comparativement plus faibles et ne possèdent pas une régularité manifeste. La plupart des bandes ont des positions concordant bien avec celles de SeO^2 en absorption. Il semble hors de doute que l'émetteur de ces bandes est la molécule triatomique SeO^2 .

Grâce à la source puissante signalée plus haut, nous avons pu obtenir presque toutes les bandes de la première partie avec le grand réseau de Rowland. Les bandes de la deuxième partie (bandes de SeO^2) sont trop faibles pour apparaître même dans le spectre du premier ordre. Avec les dispersions employées (environ 1,67 Å par millimètre dans le premier ordre et 0,96 Å par millimètre dans le deuxième), la structure de rotation est parfaitement résolue. Mais cette structure se présente sous un aspect extrêmement compliqué. Dans toutes les bandes observées, presque sans exception, les positions des raies de rotation sont sérieusement perturbées et les intensités aussi sont anormalement distribuées. On

voit très souvent des raies de rotation déplacées de leurs positions prévues, soit d'un côté, soit de l'autre, formant ainsi des groupes. Les têtes des composantes faibles des doublets de vibration sont en général plus nettes et plus faciles à reconnaître que celles des autres composantes. La structure de rotation des composantes faibles paraît aussi moins compliquée. La complication des bandes est due sans doute principalement à la superposition de différentes bandes et en partie peut-être à l'effet d'isotopie puisque le sélénium a

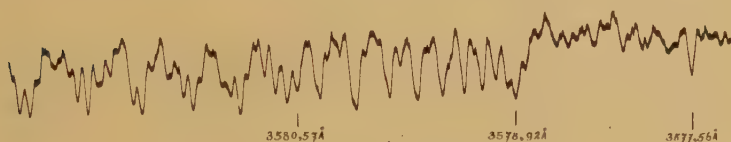


Fig. 14. — Bande (0,6) de SeO.

plusieurs isotopes importants. Nous réservons pour un travail ultérieur l'analyse rotatoire de nos clichés de réseau et l'étude des effets isotopiques.

Nous avons reproduit un cliché de réseau du spectre de SeO sur la planche I (b). L'enregistrement microphotométrique d'une partie de la bande (0,6) est reproduit sur la figure 14 pour montrer la structure de rotation et les têtes isotopiques de la bande.

Bandes nouvelles. — Nous avons observé environ 80 bandes nouvelles sur les clichés du spectrographe en quartz. Elles sont consignées dans le tableau XIV. Les lettres F, *m* et *f* de la première colonne indiquent sommairement l'intensité (forte, moyenne ou faible). Les bandes accompagnées du symbole « SeO² » dans la colonne « observations » sont des bandes dont les longueurs d'onde ont été identifiées avec celles des bandes d'absorption de SeO² (tableau V).

TABLEAU XIV

*Bandes d'émission de SeO et SeO²
prises avec le spectrographe en quartz.*

Intensité	λ air	ν vide	Observations
F	3 816,6	26 194	doublet apparent de SeO
F	3 806,4	26 264	
F	3 699,9	27 020	»
F	3 690,0	27 093	
F	3 588,4	27 860	»
F	3 578,8	27 934	
f	3 523,1	28 376	»
f	3 514,4	28 447	
F	3 481,8	28 713	»
F	3 473,0	28 785	
m	3 420,4	29 228	»
m	3 412,1	29 299	
m	3 380,2	29 575	»
m	3 372,1	29 647	
f	3 336,4	29 970	SeO ²
f	3 331,0	30 012	SeO ² ?
m	3 322,5	30 089	doublet apparent de SeO
m	3 314,5	30 162	
m	3 284,1	30 442	»
m	3 276,1	30 516	
f	3 265,3	30 617	»
f	3 260,5	30 661	
m	3 229,4	30 956	»
m	3 221,6	31 032	
f	3 210,4	31 140	SeO ²
f	3 192,1	31 318	doublet apparent de SeO
f	3 184,4	31 394	
m	3 174,8	31 489	»
m	3 170,6	31 530	
f	3 165,6	31 581	assez nette } SeO ² diffuse }
m	3 157,4	31 662	
m	3 150,1	31 736	doublet apparent de SeO
m	3 140,1	31 837	
m	3 132,7	31 912	SeO ²
f	3 123,0	32 011	
f	3 110,2	32 143	dégradée vers le violet } Cannelure de SeO ² ?
f	3 105,0	32 197	
f	3 104,1	32 206	SeO ² ? } doublet apparent de SeO
f	3 103,7	32 210	
f	3 102,8	32 220	»
f	3 096,6	32 284	
m	3 088,5	32 369	SeO ²
m	3 084,5	32 411	
m	3 079,8	32 461	nette, SeO ² ?
m	3 071,6	32 547	nette, SeO ²
m	3 065,0	32 617	

TABLEAU XIV (*fin*).

Intensité	λ air	ν vide	Observations
<i>f</i>	3 054,8	32 726	doublet apparent de SeO
<i>f</i>	3 047,8	32 802	
<i>f</i>	3 039,4	32 891	SeO ²
<i>f</i>	3 017,5	33 109	diffuse, SeO ²
<i>f</i>	3 006,1	33 256	doublet apparent de SeO
<i>f</i>	3 002,3	33 298	
<i>f</i>	2 997,9	33 347	SeO ²
<i>m</i>	2 990,3	33 432	SeO ²
<i>m</i>	2 983,5	33 506	SeO ²
<i>f</i>	2 967,1	33 693	SeO ²
<i>f</i>	2 963,6	33 733	SeO ²
<i>f</i>	2 959,5	33 779	SeO ² ?
<i>f</i>	2 949,3	33 897	SeO ²
<i>f</i>	2 938,4	34 022	SeO ²
<i>f</i>	2 926,8	34 157	doublet apparent de SeO
<i>f</i>	2 923,2	34 199	
<i>f</i>	2 919,1	34 247	SeO ² ?
<i>f</i>	2 905,7	34 405	impureté
<i>m</i>	2 895,9	34 521	dégradée vers le violet, impureté
<i>f</i>	2 886,2	34 638	SeO ² } cannelure de SeO ² ?
<i>f</i>	2 883,5	34 670	
<i>f</i>	2 880,8	34 703	
<i>f</i>	2 877,1	34 748	
<i>f</i>	2 871,2	34 819	SeO ²
<i>f</i>	2 855,5	35 010	SeO ²
<i>f</i>	2 851,2	35 063	diffuse, SeO ²
<i>f</i>	2 839,3	35 210	SeO ² ?
<i>f</i>	2 835,8	35 252	SeO ²
<i>f</i>	2 831,8	35 302	SeO ² ?
<i>f</i>	2 819,3	35 460	diffuse, SeO ²
<i>f</i>	2 798,3	35 725	SeO ²
<i>f</i>	2 767,2	36 127	SeO ²

On voit d'après le tableau ci-dessus que la moitié des bandes observées se rapporte à la molécule triatomique SeO². Nous voyons ainsi que la décharge électrique dans la vapeur de SeO² donne simultanément deux spectres différents, l'un appartenant à la molécule triatomique SeO² et l'autre à la molécule diatomique SeO.

Dans le tableau XV sont classées les têtes de bandes obtenues avec le grand réseau de Rowland. Les valeurs numériques de la première colonne sont les intensités des bandes jugées visuellement.

TABLEAU XV

Bandes d'émission de SeO et SeO^2 prises avec le réseau.

Inten- sité	λ air	ν vide	Ecartement du doublet apparent	Observations	
10	3 942,91	25 354,86	78,98	SeO ?	
8	3 930,66	25 433,84			
10	3 815,58	26 200,89			
8	3 807,33	26 257,66	56,77		
9	3 700,34	27 016,88	74,24	Se ⁷⁸ O ?	
4	3 691,75	27 079,74		Se ⁸⁰ O ?	
7	3 690,20	27 091,12		Se ⁸² O ?	
2	3 688,59	27 102,94	73,36	bande forte superposée	
1	3 630,70	27 535,00		Se ⁷⁸ O ?	
9	3 588,34	27 860,08		Se ⁸⁰ O ?	
4	3 580,57	27 920,57		Se ⁸² O ?	
7	3 578,92	27 933,44	72,37	bande forte superposée	
1	3 577,56	27 944,06		70,00	bande forte superposée
2	3 523,10	28 376,00			
9	3 481,82	28 712,42			
6	3 473,06	28 784,79	73,32		
4	3 420,20	29 229,00		67,27	
2	3 412,10	29 299,00	66,68		sans tête ? assez nette diffuse
6	3 380,40	29 571,05			
5	3 372,13	29 640,37	75,21	SeO ² SeO ² SeO ² assez nette	
5	3 322,15	30 092,36			
5	3 314,74	30 159,63	52,14		sans tête ? nette SeO ² SeO ²
4	3 283,92	30 442,67			
2	3 275,69	30 519,15	49,22	SeO ² SeO ² SeO ² trop faible	
1	3 265,08	30 618,32			
1	3 260,03	30 665,75	74,26		SeO ² SeO ² SeO ² trop faible
6	3 228,98	30 960,62			
5	3 222,04	31 027,30	46,40	SeO ² SeO ² SeO ² trop faible	
2	3 191,89	31 320,70			
1	3 184,21	31 395,91	74,26		SeO ² SeO ² SeO ² trop faible
3	3 175,46	31 482,42			
3	3 170,19	31 534,56	74,26	SeO ² SeO ² SeO ² trop faible	
4	3 156,69	31 669,61			
4	3 156,11	31 675,43	74,26		SeO ² SeO ² SeO ² trop faible
4	3 150,06	31 736,26			
5	3 139,76	31 840,37	74,26	SeO ² SeO ² SeO ² trop faible	
2	3 133,14	31 907,64			
4	3 088,85	32 365,13	74,26		SeO ² SeO ² SeO ² trop faible
3	3 084,16	32 414,35			
2	3 071,82	32 544,56	74,26	SeO ² SeO ² SeO ² trop faible	
2	3 065,23	32 614,52			
1	3 054,72	32 726,74	74,26		SeO ² SeO ² SeO ² trop faible
1	3 047,80	32 801,00			
2	3 006,32	33 253,60	74,26	SeO ² SeO ² SeO ² trop faible	
2	3 002,13	33 300,00			
1	2 990,19	33 432,97	74,26		SeO ² SeO ² SeO ² trop faible
1	2 983,59	33 506,92			
0	2 923,20	34 199,00	74,26	SeO ² SeO ² SeO ² trop faible	

Les positions de bandes données dans le tableau ci-contre sont des moyennes de plusieurs clichés. La plupart des données sont empruntées au spectre du 2^e ordre, sauf celles des bandes faibles qui sont obtenues avec le spectre de 1^{er} ordre. La dispersion dans le premier ordre varie de 1,64 Å par millimètre à 1,67 Å par millimètre, dans le deuxième ordre de 0,95 Å par millimètre à 0,97 Å par millimètre. La précision des mesures est d'environ 0,03 Å. La précision pour les mêmes bandes contenues dans le tableau XIV est beaucoup moins bonne ; elle varie, suivant la nature des bandes de 0,1 à 0,5 Å. Pour l'analyse de la structure de vibration du spectre de SeO, nous adopterons surtout les nombres d'onde donnés dans le tableau XV.

Structure de vibration des systèmes de bandes de SeO. — Nous avons signalé plus haut que la plupart des bandes de la molécule SeO paraissent être doubles. D'après nos mesures anciennes dont les résultats sont résumés dans le tableau XIV toutes les composantes faibles et plusieurs bandes simples peuvent être représentées par la formule ⁽¹⁾ :

$$\nu = 33\,373,5 + \left[533,4 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 8,7 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \left\{ \begin{array}{l} \\ - \left[908,9 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 4,8 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{array} \right\} \quad (15)$$

dans laquelle ν représente le nombre d'ondes par centimètre, ν' et ν'' les quanta de vibration dans l'état excité et dans l'état normal.

Le nombre de bandes représentable par cette formule est de 25. La progression ν'' qui correspond à $\nu' = 0$ comprend 8 bandes. Elle commence par la faible bande (0, 1) et la bande (0, 0) n'a pu être observée. Les progressions ν'' qui correspondent à $\nu' = 1, 2, 3, 4$ comprennent respectivement 6, 5, 5 et 1 bandes observables. Les premières bandes obser-

(¹) *Loc. cit.*

vables de chacune des trois premières progressions sont les bandes (1, 1), (2, 0), (3, 0); la bande unique qui a été attribuée à la quatrième est la bande (4, 1). Les têtes des composantes faibles sont toutes classées dans les trois premières progressions qui correspondent à $v' = 0, 1, 2$. Les autres progressions sont occupées par les bandes simples.

Les écartements des doublets dans chaque progression sont à peu près constants. Les valeurs moyennes pour la première, la deuxième et la troisième progressions sont respectivement de 73, 73 et 42 cm^{-1} . Ces valeurs moyennes doivent être plutôt 75,69 et 49 cm^{-1} , d'après nos mesures récentes (voir tableau XV).

Le dédoublement des bandes de SeO , dont l'analogue ne paraît pas exister dans les spectres des molécules homologues O_2 et SO , est difficile à comprendre. A première vue, il semblerait raisonnable de supposer que chaque doublet est formé par les deux branches R et P d'une bande; la composante faible qui a une longueur d'onde plus petite que la composante forte, correspondrait à la branche R et l'autre à la branche P. Puisque les raies de la branche P doivent commencer vers l'origine de la bande, la conséquence de notre hypothèse serait que l'écartement du doublet doit avoir la même grandeur que l'intervalle entre la tête et l'origine de la bande. D'après un calcul dont le détail sera donné dans le paragraphe « discussion », l'intervalle entre la tête et l'origine de la bande n'a qu'une grandeur de 1 cm^{-1} . Cette valeur est beaucoup trop petite pour que l'hypothèse que nous avons faite puisse se justifier. Il semblerait aussi possible que le dédoublement des bandes soit dû à l'effet d'isotopie, puisque le sélénium a au moins un isotope abondant ($\text{Se}^{80} : \text{Se}^{78} = 2 : 1$). Cette hypothèse comme la précédente, est à rejeter. Car d'après la théorie de l'effet d'isotopie, les séparations des têtes isotopiques doivent varier régulièrement lorsqu'on suit une progression du schéma de vibration; petite pour les bandes qui sont près de l'origine du système, la séparation

doit devenir grande pour celles qui sont éloignées. Or ceci n'est pas en accord avec le fait que les écartements des doublets sont presque constants le long de chaque progression. Pour le moment nous ne pouvons pas proposer une interprétation définitive. Peut-être le dédoublement des bandes est-il purement apparent et les deux groupes de composantes, forte et faible appartiennent-ils à deux systèmes différents. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que les deux groupes de têtes se disposent correctement dans deux schémas de vibration distincts.

Dans les schémas (12) et (13) sont respectivement disposés le groupe des têtes fortes et le groupe des têtes faibles. Les bandes observables du groupe intense sont un peu plus nombreuses comme en témoignent les schémas ci-dessous.

Il faut noter que l'intervalle entre les niveaux de vibration consécutifs $\Delta G\left(v' + \frac{1}{2}\right)$ de l'état excité du système A semble augmenter avec v' au lieu de diminuer comme à l'ordinaire. Cette anomalie, si elle se confirme, viendrait s'ajouter à d'autres exemples exceptionnels fournis par les états excités des systèmes violets de LiH ⁽⁶⁾, NaH ⁽⁷⁾ et de KH ⁽⁸⁾.

Toutes les bandes du schéma (12) peuvent être représentées par la formule :

$$\nu = 33\,304,72 + \left\{ \begin{aligned} &+ \left[511,00 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 3,50 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &- \left[907,08 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 4,61 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

et celles du schéma (13) par la formule :

$$\nu = 33\,375,92 + \left\{ \begin{aligned} &+ \left[519,24 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 3,42 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &- \left[907,08 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 4,61 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

(6) NAKAMURA. *Zeit. Phys.*, **59** (1930), 218.

(7) HORI. *Zeit. Phys.*, **62** (1930), 353; **71** (1931), 478.

(8) ALMY et HAUSE. *Phys. Rev.*, **39** (1932), 178.

Les constantes moléculaires figurant dans les formules (16) et (17) sont classées dans le tableau suivant pour permettre la comparaison.

TABLEAU XVI

Constantes moléculaires de SeO.

Système de bandes	Origine du système	Etat normal		Etat excité	
		ω_e''	$x_e'' \omega_e''$	ω_e'	$x_e' \omega_e'$
Système A	33 304,72	907,08	4,61	511,00	— 3,50
Système B	33 375,92	907,08	4,61	519,24	3,42

On voit d'après ce tableau, que les états normaux des systèmes A et B sont les mêmes. Les états excités sont différents mais leurs fréquences de vibration ne diffèrent pas beaucoup. Les valeurs absolues des constantes d'anharmonicité pour ces deux états sont aussi très voisines mais leurs signes sont opposés.

La formule (15) que nous avons originairement proposée pour représenter les têtes des composantes faibles (système B) est moins précise que la nouvelle formule (17), qui doit lui être préférée. Les simplets faibles qui viennent compléter les progressions v'' qui correspondent à $v' = 3,4$ de la formule (15) ne peuvent plus être représentés par la formule (17). Nous les avons attribués au groupe des bandes d'émission de la molécule SeO^2 , parce que leurs longueurs d'onde correspondent assez bien avec celles de bandes d'absorption de cette molécule triatomique.

Dans les troisième et quatrième colonnes du tableau XVII sont inscrits respectivement les longueurs d'onde dans l'air et les nombres d'onde dans le vide du système A. Les nombres d'onde calculés par la formule (16) sont placés dans la cinquième colonne. Les différences entre les nombres observés et calculés sont indiquées dans la dernière colonne. Les données correspondantes pour le système B sont disposées dans le tableau XVIII. Les bandes marquées d'un astérisque sont des bandes trop faibles pour pouvoir être observées ou mesurées sur les clichés de réseau. Pour ces bandes nous avons utilisé les données anciennes, obtenues avec un appareil de dispersion modérée.

TABLEAU XVII
Système A de SeO.

Intensité	Transition (ν' , ν'')	λ air	ν observé	ν calculé	ν obs. — ν cal.
	0,0			33 108,7	
1	0,1	3 103,7 *	32 210,0	32 210,8	— 0,8
2	0,2	3 191,89	31 320,7	31 322,2	— 1,5
4	0,3	3 283,92	30 442,7	30 442,8	— 0,1
6	0,4	3 380,49	29 573,1	29 572,6	+ 0,5
9	0,5	3 481,82	28 712,4	28 711,6	+ 0,8
9	0,6	3 588,34	27 860,1	27 859,9	+ 0,2
9	0,7	3 700,34	27 016,9	27 017,3	— 0,4
10	0,8	3 815,58 ?	26 200,9	26 184,0	+ 16,9
10	0,9	3 942,91	25 354,9	25 359,9	— 5,0
1	1,1	3 054,72	32 726,7	32 728,8	— 2,7
5	1,2	3 139,76	31 840,4	31 840,2	+ 0,2
6	1,3	3 228,98	30 960,6	30 960,8	— 0,2
5	1,4	3 322,15	30 092,4	30 090,6	+ 1,8
4	1,5	3 420,20	29 229,0	29 229,6	— 0,6
2	1,6	3 523,10	28 376,0	28 377,9	— 1,9
1	1,7	3 630,70	27 535,0	27 535,3	— 0,3
0	2,0	2 926,8 *	34 157,0	34 151,7	+ 5,3
2	2,1	3 006,32	33 253,6	33 253,8	— 0,2
4	2,2	3 088,85	32 365,1	32 365,2	— 0,1
3	2,3	3 175,46	31 482,4	31 485,8	— 3,4
1	2,4	3 265,08	30 618,3	30 615,6	+ 2,7

TABLEAU XVIII
Système B de SeO.

Intensité	Transition (v' , v'')	λ air	ν observé	ν calculé	ν obs. — ν cal.
	0,0			33 182,3	
0	0,1	3 096,6*	32 284,0	32 284,4	— 0,4
1	0,2	3 184,21	31 395,9	31 395,8	+ 0,1
2	0,3	3 275,69	30 519,2	30 516,4	+ 2,8
5	0,4	3 372,13	29 646,4	29 646,2	+ 0,2
6	0,5	3 453,06	28 784,8	28 785,2	— 0,4
7	0,6	3 578,93	27 933,3	27 934,5	— 1,2
7	0,7	3 690,20	27 091,1	27 091,0	+ 0,1
8	0,8	3 807,33	26 257,7	26 257,6	+ 0,1
8	0,9	3 930,66	25 433,8	25 433,6	+ 0,2
1	1,1	3 047,80	32 801,0	32 796,8	+ 4,2
2	1,2	3 133,14	31 907,6	31 908,2	— 0,6
5	1,3	3 222,04	31 027,3	31 028,8	— 1,5
5	1,4	3 314,74	30 159,6	30 158,6	+ 1,0
2	1,5	3 412,10	29 299,0	29 297,6	+ 1,4
0	2,0	2 923,2*	34 199,0	34 200,3	— 0,7
2	2,1	3 022,13	33 300,0	33 302,4	— 2,4
3	2,2	3 084,16	32 414,4	32 413,8	+ 0,6
3	2,3	3 170,19	31 534,6	31 534,4	+ 0,2
1	2,4	3 260,03	30 665,8	30 664,2	+ 1,6

Distribution d'intensité. — Les intensités des bandes des systèmes A et B, estimées subjectivement, sont portées dans les schémas 14 et 15.

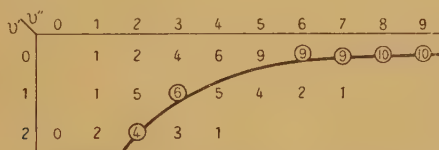


Schéma 14. — Système A de SeO.

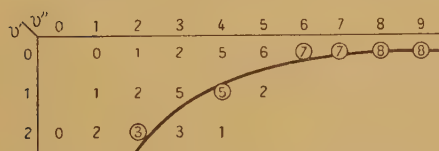


Schéma 15. — Système B de SeO.

Dans chaque schéma, on a tracé la courbe qui passe par le maximum d'intensité des diverses progressions. Cette courbe correspond aux changements de quanta de vibration les plus probables. On voit d'après les figures ci-dessus que les distributions d'intensité pour le système A et pour le système B sont pratiquement identiques. Remarquons pour terminer que ces courbes de distribution d'intensité, comme celles des molécules homologues O^2 et SO , ont une « ouverture » très large. La signification physique de cette particularité sera discutée dans le chapitre suivant. •

Energie de dissociation. — L'énergie de dissociation vraie D pour un état électronique donné est représentée par la distance entre le niveau $v=0$ et le niveau limite $v=v_{\max}$ pour lequel l'accroissement d'énergie entre deux niveaux consécutifs s'annule (voir fig. 15).

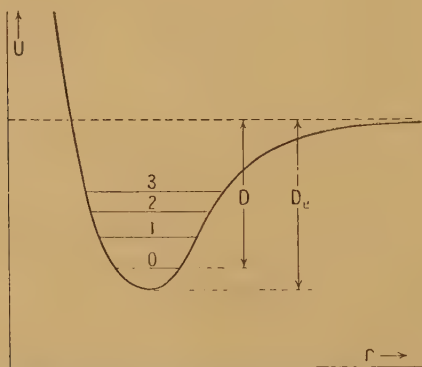


Fig. 15. — Courbe d'énergie potentielle et niveaux de vibration d'un état électronique stable.

Les niveaux de vibration peuvent être exprimés par la formule bien connue :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

où le quantum de vibration ν prend les valeurs entières 0, 1, 2, ... ; ω_e est la fréquence vibratoire et $x_e, y_e, \dots$ sont des constantes petites. Dans la majorité des cas, on peut négliger les termes au delà du 2^e degré et écrire la formule ainsi qu'il suit :

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2.$$

La condition nécessaire pour que l'intervalle entre les niveaux consécutifs s'annule est $\frac{dG(\nu)}{d\nu} = 0$, c'est-à-dire :

$$\omega_e - 2 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) x_e \omega_e = 0.$$

Ainsi on a :

$$\nu_{\max.} = \frac{\omega_e}{2x_e\omega_e} - \frac{1}{2}.$$

Par définition l'énergie de dissociation électronique, D_e est donnée par la formule :

$$D_e = G(\nu_{\max.}) = \frac{\omega_e^2}{4x_e\omega_e}$$

et l'énergie de dissociation vraie, D par la formule :

$$D = G(\nu_{\max.}) - G(0) = \left(\frac{\omega_e - x_e\omega_e}{2} \right) \nu_{\max.} \quad (18)$$

La formule (18) a été proposée pour la première fois par Birge et Sponer ⁽⁹⁾. Si on l'applique à SeO, l'énergie de dissociation, D , pour l'état normal de la molécule doit être 44 170 cm.⁻¹ ou 5 volts 45. Mais ici, il faut signaler que, d'après la théorie, la valeur de $\nu_{\max.}$ serait 98 tandis que les niveaux observables ne sont qu'au nombre de 10. Or, c'est un fait connu que la formule (18) donne souvent une valeur trop grande de D surtout dans le cas où l'extrapolation est longue. Ainsi la valeur de D donnée plus haut est probablement obtenue par excès. On ne peut la considérer que comme une limite supérieure de l'énergie de dissociation pour l'état normal de la molécule SeO.

(9) BIRGE et SPONER. *Phys. Rev.*, **28** (1926), 259.

Effet d'isotopie de vibration. — D'après la théorie de l'effet d'isotopie, le déplacement isotopique de vibration peut être exprimé par la formule :

$$\Delta\nu = \nu_0^i - \nu_0 \\ = (\rho - 1) \left[\nu_v - \left\{ x'_e \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - x''_e \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} + \dots \right] \quad (19)$$

dans laquelle ν_0 et ν_0^i représentent respectivement les origines des bandes de la molécule la plus abondante et la moins abondante ; ν_v représente la différence $(\nu_0 - \nu_e)$, où ν_e est l'origine du système ; ρ représente la racine carrée du rapport des masses réduites, $\sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}}$. Les constantes d'anharmonicité $x'_e \omega'_e$ et $x''_e \omega''_e$ sont relativement petites. Aussi tant que les quanta ν' et ν'' ne sont pas grands, le déplacement isotopique, $\Delta\nu$, peut être considéré comme proportionnel à l'intervalle entre l'origine de la bande et l'origine du système (comparer avec la remarque sur l'interprétation du dédoublement des bandes de SeO, p. 78).

Les isotopes du sélénium et leur abondance relative sont connus d'après les travaux d'Aston ⁽¹⁰⁾ Nous les avons portés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XIX

Poids atomique	74	76	77	78	80	82
Abondance relative	0,9	9,5	8,3	24	48	9,3

Etant donné l'enchevêtrement très compliqué des bandes de SeO, l'étude de l'effet d'isotopie est rendu très difficile dans le cas qui nous occupe. Parmi les bandes observées de SeO, il n'y en a que deux, à savoir les bandes (0,6) et (0,7) du système B qui paraissent à peu près exemptes de super-

⁽¹⁰⁾ F. W. ASTON. *Proc. Roy. Soc. A.*, **132** (1931), 487.

position. C'est dans ces deux bandes seulement que nous avons essayé de distinguer les têtes de molécules Se^{78}O , Se^{80}O et Se^{82}O . Le tableau ci-dessous, qui demeure très hypothétique, donne une interprétation possible de l'aspect des bandes en question.

TABLEAU XX

Bande	Se^{78}O	Se^{80}O	Se^{82}O	$\Delta\nu^{i1}$ cal.	$\Delta\nu^{i1}$ obs.	$\Delta\nu^{i2}$ cal.	$\Delta\nu^{i2}$ obs.
	ν^{i1}	ν	ν^{i2}	$(\nu - \nu^{i1})$	$(\nu - \nu^{i1})$	$(\nu^{i2} - \nu)$	$\nu^{i2} - \nu$
0,6	27 920,6	27 933,4	27 944,1	11,1	12,8	10,7	10,6
0,7	27 079,7	27 091,1	27 102,8	12,8	11,4	12,3	11,7

Structure de rotation. — Le fait que la plupart des bandes de SeO sont extrêmement compliquées, ne nous a pas permis jusqu'ici d'obtenir une bonne analyse de la structure de rotation. Nous n'avons pu faire qu'une analyse très partielle sur les bandes (0,5) (0,6) et (0,7) du système B dont la structure paraît être plus régulière que celle des autres. Dans la partie régulière de chacune de ces trois bandes (partie voisine de la tête), on a pu distinguer plus ou moins nettement des branches R et P et ainsi suivre une quarantaine de raies consécutives. La partie plus éloignée de la tête est fortement troublée par la bande correspondante du système A (composante forte) et on ne peut plus suivre sa structure. Avec la dispersion réalisée qui est d'environ 0,53 Å par millimètre dans le troisième ordre, les têtes de ces trois bandes n'ont pas été résolues complètement.

D'après la théorie, les branches R et P d'une bande électronique simple peuvent être représentées par la formule (8). En première approximation, on peut négliger les termes en D qui sont petits et utiliser la formule (9). Si les valeurs de M

peuvent être assignées exactement, comme dans le cas où la tête de bande est complètement résolue ou dans le cas où les relations de combinaison sont connues, on peut déterminer les constantes de rotation B' et B'' par la formule (9). Dans les bandes de SeO que nous avons considérées, nous ne pouvons pas obtenir ce résultat. Nous pouvons cependant déterminer la différence $(B' - B'')$. Un calcul simple conduit en effet à l'expression suivante :

$$B' - B'' = \frac{\nu_{a+x} - 2\nu_a + \nu_{a-x}}{2x^2} \quad (20)$$

dans laquelle ν_{a-x} , ν_a et ν_{a+x} sont trois raies quelconques d'une même branche dont les quanta de rotation J'' sont séparés par un intervalle x .

Nous donnons les résultats obtenus dans le tableau suivant.

TABLEAU XXI

Bande	λ	$(B'' - B')$ moyenne
0,5	3 473,06	0,1085
0,6	3 578,92	0,1052
0,7	3 690,20	0,1086

D'après la théorie, les constantes B'' et B' doivent varier respectivement avec les quanta v'' et v' suivant la formule :

$$B = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

dans laquelle B_e représente la quantité $\frac{27,66 \times 10^{-40}}{\mu r_e^2}$ où μ est

la masse réduite et r_e la distance entre les noyaux de la molécule, α étant une constante très petite par rapport à B_e . Nos résultats pour la différence $(B'' - B')$ ne sont pas assez précis pour que nous puissions observer la petite variation de cette quantité avec v'' . Aussi le tableau précédent ne donne-t-il qu'une valeur moyenne de $(B'' - B')$.

La valeur de $(B'' - B')$ peut être obtenue autrement, à l'aide de la formule empirique de Morse (voir formule 13). En utilisant les fréquences de vibration ω_e'' et ω_e' du système B de SeO et les constantes moléculaires de SO (*loc. cit.*), on obtient par la formule de Morse :

$$r_e'' = 1,599 \text{ \AA} \text{ et } r_e' = 1,926 \text{ \AA}$$

pour la molécule SeO. En substituant ces valeurs de r_e dans la formule :

$$B_e = \frac{27,66 \times 10^{-40}}{\mu r_e^2},$$

on a :

$$B_e'' = 0,492 \text{ cm.}^{-1} \text{ et } B_e' = 0,339 \text{ cm.}^{-1}.$$

Ainsi :

$$B_e'' - B_e' = 0,153 \text{ cm.}^{-1}.$$

Nous voyons que cette grandeur est en accord qualitatif avec celles qui sont inscrites dans le tableau (XXI). Ces dernières sont probablement plus voisines de la réalité.

Une analyse aussi incomplète de la structure de rotation, ne nous permet pas de reconnaître avec certitude la nature électronique du système. On sait que le système de bandes de SO et le système Schuman-Runge de O² correspondent à la transition $^3\Sigma - ^3\Sigma$. Par analogie, il est très probable que les systèmes A et B de SeO sont aussi caractéristiques de la même transition. Puisque les états inférieurs des systèmes de bandes de O² et SO sont les états normaux des molécules, l'état inférieur des systèmes A et B de SeO est probablement aussi l'état normal de la molécule.

Discussion. — En supposant connues les constantes B'' et B' définies plus haut, on peut calculer l'intervalle entre la tête et l'origine d'une bande par la considération suivante.

Dans la formule (9), si l'on différencie la fonction ν par rapport à M , et si on pose $\frac{d\nu}{dM} = 0$, on obtient $M_t = \frac{B'' + B'}{2(B'' - B')}$

où M_t est la valeur de M qui correspond à la tête de bande. En substituant l'expression de M_t dans la formule (9) et simplifiant, on trouve :

$$V_t - V_0 = \frac{(B'' + B')^2}{4(B'' - B')} \quad (21)$$

formule dans laquelle ν_t représente la fréquence de la tête de bande et ν_0 la fréquence de l'origine de la bande. Il résulte de la formule (21) que l'intervalle entre la tête et l'origine d'une bande de SeO est de l'ordre de $1,1 \text{ cm.}^{-1}$.

Asundi, Jan-Khan et Samuel ont indépendamment observé le spectre de bandes de SeO (11). Les bandes observées par eux sont moins nombreuses que les nôtres. Les bandes de la progression ν'' qui correspond à $\nu' = 2$ ont entièrement échappé à leur attention.

Dans leur interprétation du dédoublement des bandes de SeO, les physiciens hindous ont admis que l'écartement des doublets dont la valeur moyenne pour les deux premières progressions est de 72 cm.^{-1} est égal à l'intervalle entre la tête et l'origine de la bande. D'après notre calcul l'écartement de 72 cm.^{-1} est beaucoup trop grand pour que cette hypothèse puisse être acceptée.

Résumé. — Le spectre de bandes nouveau de la molécule diatomique SeO a été étudié d'une façon aussi complète que possible.

Nous avons proposé une interprétation pour le dédoublement des bandes de SeO dont l'analogue ne paraît pas exister dans les spectres des molécules O_2 et SO. Dans notre interprétation, le groupe des composantes fortes et celui des composantes faibles doivent être attribués à deux systèmes différents. Ils sont respectivement représentables par les formules (16) et (17).

L'effet isotopique de vibration a été observé d'une façon

(11) ASUNDI, JAN-KHAN et SAMUEL. *Proc. Roy. Soc., A*, **157** (1936), 28.

encore provisoire dans les quelques bandes qui subissent le moins de superposition.

Une analyse très partielle a été effectuée sur la structure de rotation de quelques bandes comparativement régulières.

Enfin nous avons retrouvé en émission une partie des bandes de la molécule triatomique SeO^2 que nous avons déjà observées en absorption.

CHAPITRE IV

Spectre d'émission et d'absorption du monoxyde de tellure TeO .

Introduction. — L'étude du spectre de bandes du monoxyde sélénieux SeO , dont les résultats ont été exposés en détail dans le chapitre précédent, nous a fait voir des analogies frappantes entre les spectres des molécules diatomiques O^2 , So et SeO . Pour préciser davantage la variation des propriétés d'un spectre à un autre des monoxydes du groupe du soufre et aussi pour compléter la connaissance expérimentale de ces spectres, nous avons entrepris l'étude du spectre de TeO . Une recherche systématique nous a amené à l'obtention d'un spectre de bandes nouveau en émission ⁽¹⁾ et en absorption ⁽²⁾.

Montage expérimental. — L'anhydride tellureux étant très peu volatil, même à température élevée, il est pratiquement impossible d'opérer directement sur sa vapeur pour obtenir le spectre d'émission de TeO . Après plusieurs tentatives infructueuses, nous avons finalement adopté le procédé *synthétique*, analogue à celui qui a été décrit dans le chapitre précédent, en utilisant les constituants de l'anhydride, l'oxygène et le tellure comme véhicules de la décharge. Ce

⁽¹⁾ CHOONG SHIN-PIAW. *Comptes Rendus*, **201** (1935), 1181.

⁽²⁾ CHOONG SHIN-PIAW. *Comptes Rendus*, **202** (1936), 127.

procédé nous a donné des résultats satisfaisants. La forme du tube à décharge en silice employé comme source de lumière pour le grand réseau de Rowland est indiquée sur la figure 16.

En principe ce tube ne diffère pas de celui de la figure 12. Le tellure est beaucoup moins volatil que le sélénium ; il est indispensable de chauffer le réservoir Q du tellure et le capillaire C en même temps, pour obtenir la vapeur nécessaire. C'est pour cela qu'on les a entourés d'un grand four électrique. Le petit tube latéral *l* et celui qui contient l'électrode

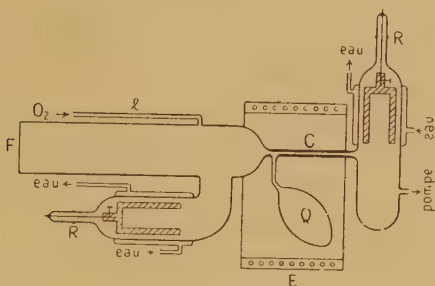


Fig. 16.

voisine de la fenêtre F sont recourbés d'une façon convenable pour passer à travers le four E. Le réservoir Q contenait environ 50 g. de tellure pur, quantité suffisante pour une pose de l'ordre de 5 heures. L'oxygène nécessaire pour la décharge était fourni par un dispositif analogue à celui qui a été indiqué sur la figure 13.

Le tube à décharge pouvait fonctionner d'une façon continue sous une dissipation d'énergie de 3 kVA. Nous avons pu obtenir, grâce à lui, presque toutes les bandes du spectre de TeO dans le premier ordre, plusieurs dans le deuxième et quelques-unes même dans le troisième ordre du réseau.

Le spectre d'absorption de TeO a été photographié à l'aide d'appareils de dispersion modérée. Ce spectre a été obtenu

au cours de nos recherches sur le spectre d'absorption de TeO^2 . Pour le montage expérimental nous renvoyons au Chapitre II (p. 22).

Aspect général du spectre de TeO . — a) *Spectre de bandes d'émission.* — Le spectre nouveau, obtenu par la décharge électrique dans le mélange de vapeur de tellure et d'oxygène, comprend une vingtaine de bandes. Il s'étend de λ 3 190 à 3 880 environ. Aux longueurs d'onde plus grandes, ce spectre est masqué par les bandes du tellure Te^2 , dont l'allure est bien différente. La distribution des bandes du spectre nouveau est très régulière et son allure analogue à celles des spectres de O^2 , SO et SeO . Il ne paraît guère douteux qu'il s'agisse du spectre de TeO .

Toutes les bandes sont dégradées vers le rouge et plusieurs d'entre elles présentent une structure de rotation déjà bien visible dans les spectrogrammes de dispersion modérée (environ 10 Å par millimètre) que nous avons obtenus dans les essais préliminaires. Cette structure est généralement assez bien résolue dans les spectrogrammes du grand réseau dont les dispersions sont respectivement d'environ 1,70 Å et 0,98 Å par millimètre dans le premier et le deuxième ordres. Comme celle de la molécule SeO , la structure de rotation de TeO se présente sous un aspect compliqué. Dans toutes les bandes observées, sauf une seule, les positions des raies de rotation sont gravement perturbées. La complication de la structure est principalement due à l'enchevêtrement de différentes bandes et en partie peut-être à l'effet d'isotopie, puisque le tellure, comme le sélénium a des isotopes importants. Au point de vue des têtes de vibration, les bandes nouvelles sont simples, excepté quelques-unes qui se trouvent du côté des grandes longueurs d'onde. Pour ces bandes particulières les têtes paraissent doubles. L'écartement des têtes doubles est de l'ordre de 26 cm^{-1} . Mais il faut noter que ce dédoublement est très probablement apparent, car l'intercalation

des bandes de TeO et celles de Te^2 se produit dans ce domaine. Nous avons vu au chapitre précédent que la décharge électrique dans un mélange d'oxygène et de vapeur de sélénium donne des bandes de la molécule SeO^2 . Dans le cas présent, au contraire, on n'a observé aucune bande qui puisse être attribuée à la molécule triatomique TeO^2 .

b) *Spectre de bandes d'absorption.* — Lorsque la température de la vapeur de l'anhydride tellureux dépasse 800° , les bandes d'absorption de la molécule triatomique TeO^2 qui se trouvent dans l'ultra-violet deviennent de plus en plus faibles. Vers 900° , il apparaît entre λ 2 777 et 3 054 (région I) un système de bandes faibles. Ces bandes sont toutes dégradées vers le rouge et possèdent des têtes visibles; mais elles ne sont pas nettes. Vers $1\ 000^\circ$, un autre système de bandes se présente. Ce système se compose d'abord d'une dizaine de bandes comprises entre λ 3 075 et 3 300 (région II). Quand la température s'élève, la région occupée par ce système se prolonge du côté des grandes longueurs d'onde. Vers $1\ 400^\circ$, température maximum qu'on peut atteindre avec le four dont nous disposions, le spectre s'étend jusqu'à λ 3 830. Les bandes de ce système sont aussi dégradées vers le rouge, comme celles du précédent, mais leurs têtes sont beaucoup plus nettes. Avec la dispersion utilisée (10 Å par millimètre) la plupart des bandes présentent une structure de rotation bien visible. Une grande partie des bandes de ce système ont des positions qui correspondent bien avec celles du système d'émission de TeO . Il n'y a pas de doute que ces deux systèmes ne soient identiques. Les bandes faibles de la région I qui apparaissent un peu plus tôt que celles de la région II, continuent à exister à la température maximum du four. Leur allure est très différente de celle des bandes de la région II.

Il est bien évident que les bandes de ces deux régions n'appartiennent pas au même système.

Nous avons reproduit tout le spectre d'émission de TeO , pris avec le spectrographe en quartz, et un cliché de réseau

sur la planche 1 (voir spectrogrammes *c* et *d*). Les figures 17*a* et 17*b* donnent les courbes microphotométriques de deux portions de la bande (4,0), photographiée avec le réseau. L'enregistrement d'une partie du spectre d'absorption a été aussi reproduit dans la figure 18 pour montrer les bandes de prédissociation.

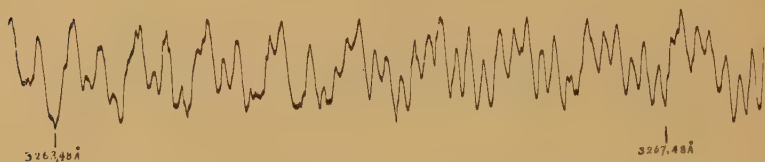


Fig. 17 *a*. — Bande (4,0) de TeO en émission.

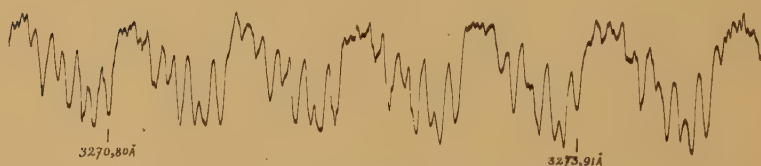


Fig. 17 *b*. — Bande (4,0) de TeO en émission.

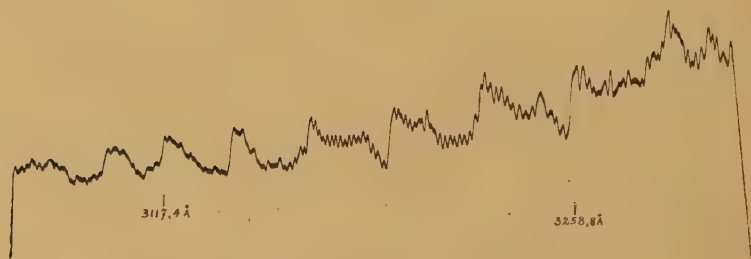


Fig. 18. — Bandes d'absorption de TeO.

Bandes nouvelles observées. — Dans la première colonne du tableau XXII sont consignées les longueurs d'onde dans l'air des bandes d'absorption. Les longueurs d'onde dans l'air des bandes d'émission et leurs nombres d'onde dans le vide sont

TABLEAU XXII. — TeO

λ air (absorption)	λ air (émission)	ν vide	Observations
	3 881,53	25 755,8	Te ² ? } doublet de TeO ?
	3 879,00	25 772,6	Te ² ? } doublet de TeO ?
3 825,3	3 823,73	26 145,1	Te ² ? } doublet de TeO ?
	3 818,83	26 178,6	Te ² ? } doublet de TeO ?
3 769,7	3 767,70	26 533,9	Te ² ? } doublet de TeO ?
	3 764,40	26 557,1	Te ² ? } doublet de TeO ?
	3 714,39	26 914,7	Te ² ? } doublet de TeO ?
3 709,8	3 710,04	26 946,3	
	3 661,30	27 304,9	
3 657,7	3 657,83	27 330,9	
3 607,0	3 606,96	27 716,3	
3 560,4	3 560,62	28 077,0	
	3 517,17	28 423,9	
3 507,7	3 507,52	28 502,0	
3 464,0	3 463,80	28 861,8	
3 445,3	3 445,34	29 016,4	impureté
3 422,0	3 422,22	29 212,4	
	3 414,2 *	29 287	
3 383,0	3 382,93	29 551,7	
3 371,6	3 371,9 *	29 649	
3 354,2	3 354,54	29 801,8	impureté
3 345,4	3 345,63	29 881,1	
3 332,1	3 332,20	30 001,6	
3 319,8	3 319,70	30 114,6	impureté
3 311,0	3 310,48	30 198,4	
3 295,1	3 294,70	30 343,0	
3 276,4	3 276,8 *	30 509	
3 258,8	3 259,10	30 674,5	
3 225,7	3 226,26	30 986,7	
3 194,0	3 194,18	31 297,9	
3 165,8		31 579	
3 139,9		31 839	
3 117,4		32 069	
3 098,5		32 264	
3 084,2		32 414	
3 075,2		32 509	bandes de prédissociation
3 054,3		32 731	
3 006,6		33 251	
2 961,3		33 760	
2 918,1		34 259	
2 877,2		34 746	
2 859,1		34 966	
2 838,1		35 225	
2 817,3		35 485	
2 801,7		35 682	
2 776,8		36 003	
			autre système de TeO ou impureté

bandes qui se trouvent à l'extrémité de la progression $v'' = 0$ est bien représentable par la formule :

$$\nu = 29\,504,3 + \left\{ \begin{aligned} & \left[370,1 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 5,10 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ & - \left[796,0 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 3,50 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

dans laquelle ν désigne comme d'habitude le nombre d'ondes par centimètre, v' et v'' les quanta vibratoires dans l'état excité et dans l'état normal. La formule ci-dessus indique que les fréquences fondamentales de vibration de la molécule TeO à l'état normal et à l'état excité sont de 796,0 et de 370,1. Les constantes d'anharmonicité correspondantes sont 3,50 et 5,10.

Dans une note ⁽¹⁾ aux *Comptes Rendus*, nous avons proposé la formule suivante pour représenter le système de bandes considéré :

$$\nu = 29\,499,0 + \left[372,9 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 5,36 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ - \left[796,1 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 3,40 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

Cette formule qui est déduite de données expérimentales moins précises que celles dont nous disposons actuellement doit être remplacée par la nouvelle formule (22).

On a indiqué les intensités des bandes (estimées) et les transitions correspondantes dans la première et deuxième colonnes du tableau XXIII. Les longueurs d'onde et les nombres d'onde observés sont portés dans les troisième et quatrième colonnes, et les nombres d'onde calculés par la formule (22) dans la cinquième. Les différences entre les nombres d'onde observés et calculés se trouvent dans la dernière colonne du tableau.

Les six bandes d'absorption qui possèdent le numérotage (7,0) .. (12,0) ne peuvent pas être bien représentées par la formule (22), comme en témoigne le tableau ci-dessus. Mais

(1) *Loc. cit.*

TABLEAU XXIII. — TeO

Intensité	Transition (v' , v'')	λ air	v observé	v calculé	v obs. — v cal.
00	0,0	3 414,2*	29 287*	29 291,0	— 4
5	0,1	3 507,52	28 502,0	28 502,0	0
8	0,2	3 606,96	27 716,3	27 720,0	— 3,7
10	0,3	3 710,04	26 946,3	26 945,0	+ 1,3
10	0,4	3 818,83	26 178,6	26 177,0	+ 1,6
0	1,0	3 371,9*	29 649*	29 650,9	— 1,9
7	1,1	3 463,80	28 861,8	28 861,9	— 0,1
8	1,2	3 560,62	28 077,0	28 079,9	— 2,9
8	1,3	3 661,30	27 304,9	27 304,9	0
5	1,4	3 767,70	26 533,9	26 536,9	— 3
5	1,5	3 879,00	25 772,6	25 775,9	— 3,3
2	2,0	3 332,20	30 001,6	30 000,6	+ 1
7	2,1	3 422,22	29 212,4	29 211,6	+ 0,8
6	2,2	3 517,17	28 423,9	28 429,6	— 5,7
3	3,0	3 294,70	30 343,0	30 340,1	+ 2,9
6	3,1	3 382,93	29 551,7	29 551,1	+ 0,6
3	4,0	3 259,10	30 674,5	30 669,4	+ 5,1
6	4,1	3 345,63	29 881,1	29 880,4	+ 0,7
2	5,0	3 226,26	30 986,7	30 988,5	— 1,8
2	5,1	3 310,48	30 198,4	30 199,5	— 1,1
2	6,0	3 194,18	31 297,9	31 297,4	+ 0,5
0	6,1	3 276,8*	30 509*	30 508,4	+ 0,6
	7,0	3 165,8	31 579	31 596	— 17
	8,0	3 139,9	31 839	31 885	— 46
	9,0	3 117,4	32 069	32 163	— 94
	10,0	3 098,5	32 264	32 431	— 167
	11,0	3 084,2	32 414	32 689	— 275
	12,0	3 075,2	32 509	32 937	— 428

d'après leur allure générale, elles doivent être rattachées au système connu. En effet, cette divergence entre les positions observées et prévues n'est pas une objection décisive aux numérotages quantiques adoptés; elle peut devenir compréhensible à l'aide de la théorie du changement de la force moléculaire. Nous reviendrons sur cette question dans le paragraphe relatif à « l'énergie de dissociation de la molécule TeO ».

La structure de rotation, bien visible en absorption comme en émission sur les autres bandes de la progression $v'' = 0$ devient vague pour la bande (7,0) et disparaît complètement à partir de la bande (8,0). On se trouve donc en présence d'un exemple de *prédissociation*.

Le nombre de bandes d'absorption comprises dans la région I est de dix, dont sept sont bien exprimables par la formule :

$$\nu = 32\,731 + 524,6\nu - 5,2\nu^2. \quad (23)$$

Comme en témoigne le tableau ci-joint.

TABLEAU XXIV

Système de bandes¹ d'un corps inconnu.

λ air	3 054,3	3 006,6	2 961,3	2 918,1	2 877,2	2 838,1	2 801,7
ν observé	32 731	33 251	33 760	34 259	34 746	35 225	35 682
ν calculé	32 731	33 251	33 760	34 258	34 746	35 224	35 692

La fréquence vibratoire impliquée par la formule (23) est 529,8. Cette valeur ne correspond à aucune fréquence connue soit de la molécule TeO soit de la molécule TeO². Notons à ce sujet que pendant l'expérience, la vapeur de l'anhydride tellureux était exposée à l'air. Il ne paraît pas impossible que les bandes dont il s'agit soient produites par la molécule NTe, car on connaît des spectres moléculaires de NO et de NS. Afin de contrôler cette conjecture, j'ai effectué quelques essais en utilisant l'azote et le tellure purs. Mais l'expérience s'est montrée négative. Il reste donc assez probable que les bandes considérées appartiennent à un autre système de la molécule diatomique TeO.

Prédissociation. — Les particularités les plus intéressantes qu'il y ait à signaler dans le système de bandes de TeO sont la terminaison brusque, en émission, de la progression $\nu'' = 0$ à la bande (6,0) et l'apparition, en absorption, des six bandes nouvelles qui viennent compléter la même progression. Comme on l'a signalé déjà, la structure de rotation bien

visible sur les autres bandes de cette progression, devient confuse sur la bande (7,0) et disparaît complètement à partir de la bande (8,0). Ce phénomène est analogue à celui que présente le spectre de S_2 observé par Henri et Teves ⁽³⁾ puis par Nandé et Christy ⁽⁴⁾. Il est connu sous le nom de *prédisociation*.

Bonhœffer et Farkas ⁽⁵⁾ et Kronig ⁽⁶⁾ ont montré que si les niveaux d'énergie d'un état électronique se trouvent à la même hauteur ou plus haut que la limite de dissociation

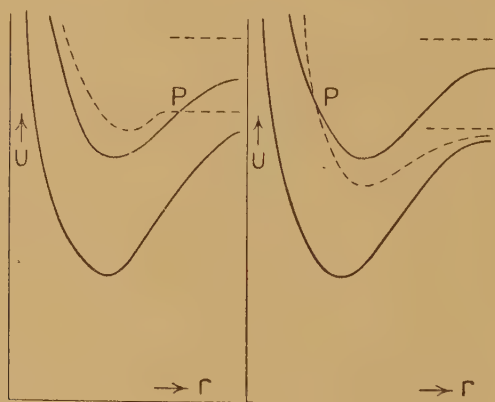


Fig. 19.

d'un autre état électronique (voir fig. 19), il y a d'après la mécanique quantique, une certaine probabilité pour que la molécule située sur un de ces niveaux se transfère à l'autre état sans rayonnement et se dissocie spontanément.

Cette transition suit certaines règles de sélection établies par Kronig. Quand les conditions du principe de Franck-

⁽³⁾ V. HENRI et M. C. TEVES. *Comptes Rendus*, **179** (1924), 1156.

⁽⁴⁾ S. M. NAUDÉ et A. CHRISTY. *Phys. Rev.*, **37** (1931), 490.

⁽⁵⁾ K. F. BONHÖFFER et L. FARKAS. *Zeits. Phys. Chem. (A)*, **134** (1927), 337.

⁽⁶⁾ R. de L. KRONIG. *Zeits. Phys.*, **50** (1928), 347; **62** (1930), 300.

Condon sont satisfaites, la probabilité pour qu'une telle transition ait lieu, sera très grande. Dans ce cas, la durée de vie de la molécule dans les niveaux discrets doit être comparable avec la période rotatoire bien qu'elle soit encore longue en comparaison de la période vibratoire. Par conséquent, si les niveaux de vibration intéressés se trouvent dans l'état électronique excité, les raies de rotation qui y sont comprises seront diffuses en absorption et très faibles ou totalement absentes en émission. C'est bien ce que nous avons observé dans le système de bandes de TeO.

Energie de dissociation de la molécule TeO. — Comme le montre le schéma de vibration (16), la progression $v'' = 0$ converge rapidement vers l'asymptote de la courbe d'énergie potentielle. C'est un cas particulièrement favorable pour déterminer l'énergie de dissociation D' qui correspond à l'état excité de TeO. Nous employons concurremment la méthode graphique de Birge (7) et celle de Rydberg (8) pour cette détermination.

a) *Méthode graphique de Birge.* — La courbe (a) de la figure 20 est tracée de façon que l'abscisse représente ω_v , [intervalle moyen entre les niveaux successifs $(v' + 1)$, v' et $(v' - 1)$] et l'ordonnée représente l'énergie vibratoire $G'(v) - G'(0)$; où ω_v et $G'(v) - G'(0)$ sont des données expérimentales. A première vue, la courbe (a) paraît être une seule parabole, mais en réalité elle se compose de deux paraboles distinctes (a_1) et (a_2), qui se raccordent au point Q_a . Le caractère composite de la courbe (a) est clairement manifesté si on construit la pente $\frac{dG'(v)}{d\omega_v}$ en fonction de ω_v . La courbe (b) ainsi obtenue consiste essentiellement en deux lignes droites (b_1) et (b_2), se croisant en Q_b qui correspond au point Q_a de la courbe (a). Par extrapolation, on voit que la

(7) BIRGE. *Trans. Faraday. Soc.*, **25** (1929), 707.

(8) RYDBERG. *Zeits. Phys.*, **73** (1931), 376.

deuxième parabole (a_2) coupe l'axe, $\omega_v = 0$ en un point qui donne directement l'énergie de dissociation :

$$D' = G'(v_{\max.}) - G'(0).$$

La valeur de D' ainsi obtenue est de $3\,280\text{ cm.}^{-1}$ ou $0,405\text{ volt}$.

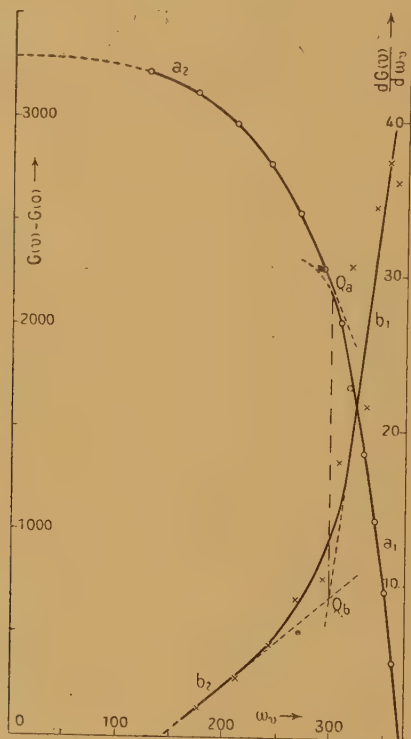


Fig. 20.

En plus de leur utilité pour la détermination de l'énergie de dissociation, les courbes (a) et (b) de Birge ont une signification physique importante. Elles nous révèlent le changement de la fonction $G(v)$ qui se produit quand la molécule possède une certaine quantité d'énergie vibratoire correspondant au point Q_a . Ceci peut s'interpréter comme dû à un chan-

gement brusque de la loi de force entre les atomes provenant d'un réarrangement de la structure moléculaire. Dans la figure 20, l'ordonnée de Q_a est de $2\,175\text{ cm.}^{-1}$. On trouve que le changement de la loi de force se produit quand l'énergie vibratoire atteint 66,3 o/o de l'énergie de dissociation. Des résultats semblables, avec un pourcentage à peu près de même grandeur, ont été observés dans les états excités des molécules O_2 ⁽⁷⁾, Cl_2 ⁽⁹⁾, K_2 ⁽¹⁰⁾, etc... Les considérations exposées ici permettent de comprendre pourquoi les six bandes d'absorption de TeO sont déplacées par rapport aux positions prévues par la formule (22).

b) *Méthode de Rydberg*. — Rydberg a trouvé que pour certains états électroniques, le carré de l'intervalle $\Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right)$, défini par formule (7), décroît linéairement lorsque v augmente, sauf vers la limite de convergence où le graphique passe d'une ligne droite à une courbe et où la décroissance devient plus lente. En général la courbure est très petite pour les hydrures, mais augmente avec la masse réduite. Pour d'autres états électroniques, où ΔG lui-même décroît linéairement avec l'augmentation de v pour les petites valeurs de v , le graphique de $\Delta G^2 : v$ passe d'une courbe à une ligne droite aux grandes valeurs de v . Dans ce cas, l'énergie de dissociation peut être obtenue par une extrapolation linéaire. C'est bien ce qui se passe dans l'état excité de la molécule TeO , comme en témoigne la figure 21.

D'après la figure 21, la bande (12,0) semble être la dernière bande de la progression $v'' = 0$, c'est-à-dire que le niveau vibratoire qui correspond à $v' = 12$ atteint l'asymptote de la courbe potentielle de l'état excité. Par définition, l'énergie de dissociation D' est égale à la différence entre les nombres d'onde de l'asymptote et ceux de la bande (0,0).

⁽⁷⁾ *Loc. cit.*

⁽⁹⁾ ELLIOTT. *Proc. Roy. Soc.*, **127** (1930), 638.

⁽¹⁰⁾ NUSBAUM et LOOMIS. *Phys. Rev.*, **39** (1932), 89.

Nous avons donc en première approximation $D' = 3\,222\text{ cm.}^{-1}$ ou 0,398 volt. Cette valeur concorde très bien avec celle qui a été obtenue par la méthode de Birge.

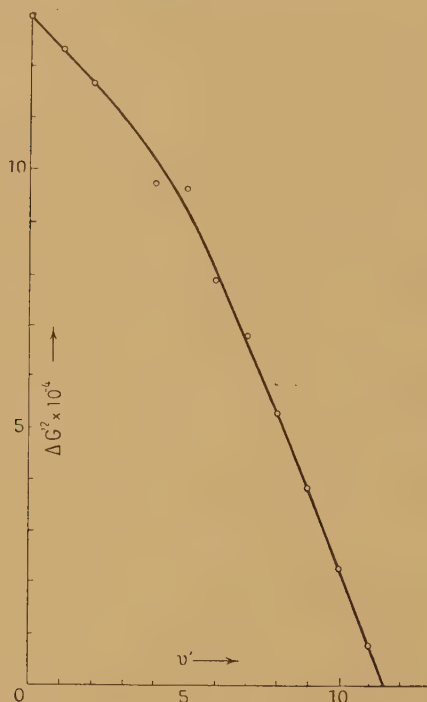
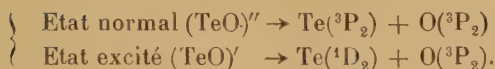


Fig. 21.

Les bandes de la progression ν'' du système étudié ne sont pas assez nombreuses pour nous permettre de déterminer l'énergie de dissociation D'' qui correspond à l'état inférieur de la molécule. Nous pouvons cependant l'obtenir d'une façon précise par la considération suivante.

Les atomes d'oxygène et de tellure ont tous deux un état normal 3P et un premier état excité 1D . Si on admet que la molécule TeO se dissocie, comme dans les cas de O^2 , S^2 et SO , d'après les processus suivants :



On peut calculer la valeur D'' en appliquant la formule classique :

$$E_{\text{atom.}} + D'' = E_{\text{mol.}} + D'$$

formule dans laquelle $E_{\text{atom.}}$ représente l'énergie d'excitation de l'atome, et $E_{\text{mol.}}$ la différence d'énergie entre les niveaux $v = 0$ des deux états moléculaires. Dans notre cas, $E_{\text{atom.}} = {}^1\text{D}_2 - {}^3\text{P}_2 = 10\,558,6 \text{ cm.}^{-1}$ ⁽¹¹⁾, $E_{\text{mol.}} = 29\,291 \text{ cm.}^{-1}$ et $D' = 3\,251 \text{ cm.}^{-1}$ ou 0,401 volt (valeur moyenne). D'après la formule ci-dessus, on a $21\,983 \text{ cm.}^{-1}$ ou 2,712 volts pour l'énergie de dissociation D'' .

Distribution d'intensité. — Les intensités des bandes d'émission de TeO estimées visuellement sont portées dans le schéma suivant :

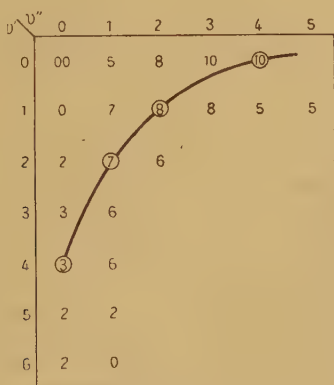


Schéma 17.

La courbe qui passe par le maximum d'intensité des diverses progressions correspond aux changements de quanta

⁽¹¹⁾ J. C. McLENNAN et M. F. CRAWFORD. *Nature*, **124** (1929), 874.

vibratoires les plus probables. Cette courbe comme celles des molécules O_2 , SO et SeO a une « ouverture » très large.

D'après le principe de Franck ⁽¹²⁾ et Condon ⁽¹³⁾, une courbe de distribution d'intensité à large ouverture signifie une variation grande des distances interatomiques entre les deux états électroniques de la molécule. En se reportant à la règle de Mecke-Birge ou à celle de Morse (*loc. cit.*), ceci revient à dire que le changement des fréquences vibratoires, ω'' et ω' pour les deux états doit être grand. Cette remarque est en parfait accord avec les faits : les variations des fréquences de vibration quand on passe de l'état normal à l'état excité sont, en effet, très grandes dans les monoxydes du groupe du soufre.

Structure de rotation. — Toutes les bandes de TeO sont compliquées excepté la bande (4,0) dont la structure paraît particulièrement régulière. Dans cette bande particulière, on peut suivre une soixantaine de raies consécutives. Les raies d'ordre encore plus élevé sont complètement masquées par la bande (5,1). Dans la partie très voisine de la tête, la structure se présente d'une façon compliquée, du fait que la tête elle-même n'est pas encore résolue avec la dispersion réalisée (1,66 Å par millimètre). À environ 2 Å de distance de la tête, on voit nettement deux groupes de raies doubles, l'un plus fort que l'autre. Les doublets de ces deux groupes alternent régulièrement. Lorsqu'on s'éloigne de la tête, les doublets se divisent en trois raies et quelques-uns même en quatre. En général, les quatrièmes composantes sont comparativement faibles (voir fig. 17*b*). D'après leur allure générale, il semble possible que ces deux groupes de raies (fort et faible) appartiennent respectivement aux branches R et P de la bande. Si le système de TeO est comme ceux des molé-

⁽¹²⁾ FRANCK. *Trans. Faraday Soc.*, **21** (1925), 536 ; *Zeits. Phys. Chem.*, **20** (1926), 144.

⁽¹³⁾ CONDON. *Phys. Rev.*, **28** (1926), 1182.

cules O^2 et SO , caractérisé par la transition $^3\Sigma - ^3\Sigma$, on ne devrait pas s'attendre à trouver dans chaque unité du groupe plus de trois raies ; à moins que l'effet d'isotopie joue son rôle.

D'après la théorie de l'effet d'isotopie, les déplacements isotopiques de vibration et de rotation peuvent être respectivement exprimés en première approximation par les formules :

$$\Delta\nu_1 = \nu_0^i - \nu_0 = (\rho - 1)\nu_v \quad (24)$$

et :

$$\Delta\nu_2 = \nu_r^i - \nu_r = (\rho^2 - 1)\nu_r. \quad (25)$$

Dans la formule (24), ν_0 et ν_0^i représentent respectivement les origines des bandes de la molécule la plus abondante et la moins abondante ; ν_v représente la différence $(\nu_0 - \nu_e)$, où ν_e est l'origine du système. Dans la formule (25), ν_r représente l'intervalle entre l'origine de la bande, ν_0 et la raie de la molécule la plus abondante, et ν_r^i la quantité correspondante pour la molécule la moins abondante, ρ représente la racine carrée du rapport des masses réduites $\sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$.

D'après les formules ci-dessus, il est évident que le déplacement vibratoire $\Delta\nu_1$ est constant pour toutes les raies d'une bande donnée ; le déplacement rotatoire $\Delta\nu_2$ varie au contraire d'une raie à l'autre. Le déplacement total d'une raie est la somme algébrique de $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$. L'effet vibratoire est en général beaucoup plus grand que l'autre, puisque l'intervalle ν_v est généralement beaucoup plus grand que ν_r .

Le tellure a deux isotopes particulièrement importants, à savoir ceux dont les poids atomiques sont 128 et 130, leurs abondances relatives sont respectivement 32,8 et 33,1. D'après la théorie, le déplacement vibratoire $\Delta\nu_1$, d'une raie quelconque de la bande (4,0) de la molécule $Te^{128}O$ par rapport à la raie correspondante de $Te^{130}O$ doit être égal à 1,082 cm.⁻¹. Quant au déplacement rotatoire $\Delta\nu_2$, il varie

d'une raie à une autre, il est pratiquement zéro pour les raies voisines de l'origine et augmente pour les raies éloignées de ce point, par exemple, il est égal à $0,21 \text{ cm.}^{-1}$ pour la raie située à 13 Å de l'origine. Dans la bande considérée, les sens de déplacement de ces deux effets ne sont pas les mêmes; $\Delta\nu_1$ doit être compté positivement vers les petites longueurs d'onde et $\Delta\nu_2$ de l'autre côté. Le déplacement total d'une raie de Te^{128}O par rapport à celle de Te^{130}O doit être donné par la différence $\Delta\nu (= 1,082 - \Delta\nu_2)$. D'après cette expression, l'intervalle $\Delta\nu$ doit devenir de plus en plus petit lorsqu'on se déplace vers les rangs élevés des diverses branches. Cependant, dans le cas actuel, nous n'avons pu mettre en évidence ce phénomène. La raison principale est sans doute dans la précision encore insuffisante des mesures. Nous avons vérifié seulement que les intervalles entre les raies successives de chaque branche augmentant régulièrement avec les quanta du moment total J'' . Ces intervalles varient de $0,8$ à $1,2 \text{ cm.}^{-1}$ environ, mais nous n'avons pu séparer dans cette petite variation ce qui revient à l'effet isotopique et ce qui provient de l'effet du spin. D'ailleurs, s'il y avait à tenir compte des deux isotopes principaux du tellure, on devrait s'attendre à trouver dans un système ${}^3\Sigma - \Sigma^3$, au moins 12 branches bien développées. Or nous n'avons pu observer dans la bande (4,0) que sept séquences de raies bien caractérisées. Ces indications suffisent à montrer la complication du problème.

Aussi laissons-nous pour un travail ultérieur l'étude des effets isotopiques de nos clichés de réseau et nous contentons-nous de donner ici quelques résultats de l'analyse de la structure de rotation. Nous avons mesuré les raies des diverses branches qui composent la bande (4,0) et nous avons pu de la sorte obtenir la différence des constantes de rotation B'' et B' . Les résultats sont consignés dans le tableau ci-joint, où les branches ont été numérotées de 1 à 7 sans qu'il ait été possible de préciser avec certitude leur caractère (R ou P).

TABLEAU XXV
Constante rotatoire de TeO.

Série	$B'' - B'$
(1)	0,1137
(2)	0,1150
(3)	0,1154
(4)	0,1171
(5)	0,1140
(6)	0,1136
(7)	0,1168
Moyenne	0,1151

La valeur de $(B'' - B')$ peut être obtenue autrement, à l'aide de la formule empirique de Morse, comme nous l'avons fait dans le cas de SeO. Nous trouvons ainsi par le calcul :

$$r_e'' = 1,67 \text{ \AA} \quad r_e' = 2,16 \text{ \AA}$$

et

$$B_e'' = 0,42 \text{ cm.}^{-1} \quad B_e' = 0,25 \text{ cm.}^{-1}.$$

pour la molécule TeO ; où r_e'' et r_e' sont respectivement les distances interatomiques de la molécule TeO qui correspondent à l'état normal et à l'état excité ; B_e'' et B_e' sont les constantes de rotation pour les deux états. On a ainsi $B_e'' - B_e' = 0,17 \text{ cm.}^{-1}$, valeur en accord qualitatif avec celles qui sont portées dans le tableau XXV. Ces dernières sont probablement plus voisines de la réalité.

En substituant les valeurs calculées de B_e'' et B_e' dans la formule (21), on trouve que l'écartement entre la tête et l'origine ($\nu_t - \nu_0$) d'une bande du système de TeO est de l'ordre de $0,7 \text{ cm.}^{-1}$. Les valeurs correspondantes pour les molécules homologues O_2 , SO et SeO sont respectivement de 2,0, 1,4 et 1,1 cm.^{-1} . On voit que la variation est régulière.

L'apparition de triplets eux-mêmes complexes semble indiquer que le système de bandes de TeO est comme ceux de SO et O_2 caractéristique de la transition $^3\Sigma - ^3\Sigma$. L'appari-

tion du système en absorption, nous permet de conclure que l'état inférieur du système est l'état normal de TeO . Ceci est en accord avec le fait que les états inférieurs des systèmes correspondants de O^2 et SO sont aussi les états normaux des molécules.

Loi de force. — Au voisinage de la position d'équilibre, la courbe de l'énergie potentielle U d'une molécule peut être remplacée en première approximation par une parabole :

$$U = \frac{K}{2} (r - r_e)^2. \quad (26)$$

Dans cette équation K s'appelle la force élastique, c'est la force qui agirait entre les noyaux de la molécule quand leur

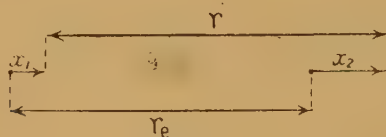


Fig. 22.

distance est augmentée d'une unité, en supposant bien entendu que l'équation (26) soit encore valable à ce moment. La valeur de K peut être exprimée en fonction de la masse réduite μ et de la fréquence vibratoire ω_e de l'état électronique.

Soient x_1 et x_2 les déplacements des deux noyaux d'une molécule, le long de l'axe interatomique (fig. 22).

On peut écrire les équations du mouvement comme il suit :

$$M_1 \ddot{x}_1 = K(r - r_e) = -K(x_1 - x_2)$$

$$M_2 \ddot{x}_2 = -K(r - r_e) = K(x_1 - x_2)$$

D'où :

$$\ddot{x}_1 - \ddot{x}_2 = -K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) (x_1 - x_2).$$

En posant :

$$x_1 - x_2 = x \quad \text{et} \quad \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} = \frac{1}{\mu},$$

on a :

$$\ddot{x} = -\frac{K}{\mu} x.$$

La solution de cette équation différentielle est :

$$x = x_0 \cos 2\pi\omega_e(t - t_0)$$

avec :

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

ou :

$$K = 4\pi^2\mu\omega_e^2 \quad (27)$$

Les valeurs K déduites de la formule (27) pour les états électroniques des molécules du groupe du soufre et de leurs monoxyles sont portées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XXVI

Molécule	$\mu \times 10^{24}$	ω''	K'' (dyne)	ω'	K' (dyne)
O ²	13,19	1 568,33	$128,1 \times 10^{-17}$	710,14	$26,3 \times 10^{-17}$
S	17,60	1 123,73	87,7 »	628,7	27,5 »
SeO	21,98	907,08	71,4 »	519,2	23,4 »
TeO	23,47	796,0	58,7 »	370,1	12,7 »
S ²	26,45	727,4	55,3 »	435,0	19,8 »
Se ²	65,30	381,6	37,5 »	265,1	18,1 »
Te ²	105,1	251,5	26,2 »	169,2	11,9 »

On voit, d'après le tableau XXVI, que les valeurs K'' décroissent régulièrement avec l'augmentation de μ . La

régularité pour K' est moins bonne ; il existe une anomalie au passage du groupe des monoxydes à celui des molécules élémentaires. Cette anomalie révèle très probablement que les états excités du groupe des monoxydes et ceux des molécules élémentaires ne sont pas de même espèce.

Régularités spectroscopiques entre les monoxydes du groupe du soufre. — La connaissance des spectres des monoxydes du groupe du soufre se trouvant notablement étendue par nos études, il est possible, à présent, de faire une comparaison générale des propriétés spectroscopiques de ce groupe. Les constantes moléculaires des molécules O^2 ⁽¹⁴⁾, SO ⁽¹⁵⁾, SeO et TeO sont résumées dans le tableau XXVII.

Le tableau XXVII témoigne d'une façon certaine de l'existence de régularités numériques entre les constantes moléculaires du groupe considéré. Des régularités semblables existent aussi entre les bioxydes correspondants (voir tableau XIII).

Liaison chimique et constantes moléculaires. — Nous avons porté les fréquences vibratoires des bioxydes du groupe du soufre et les fréquences de leurs monoxydes dans le tableau XXVIII. Les distances r_e'' entre les atomes du type $(x, 0)$ à l'état normal et les rapports entre les fréquences de symétrie des bioxydes et les fréquences des monoxydes correspondants sont aussi donnés dans le même tableau.

Il ressort de ce tableau deux faits intéressants : premièrement, les fréquences de symétrie des bioxydes et les fréquences des monoxydes correspondants sont voisines, surtout

⁽¹⁴⁾ OSSENBRÜGGEN. *Zeits. Phys.*, **49** (1928), 167 ; LOCHTE-HOLTGREVEN et DIEKE. *Ann. d. Phys.*, **3** (1929), 937 ; J. CURRY et G. HERZBERG. *Ann. d. Phys.*, **49** (1934), 800.

⁽¹⁵⁾ MARTIN et JENKINS. *Phys. Rev.*, **37** (1931), 226 ; MARTIN. *Phys. Rev.*, **41** (1932), 167.

TABLEAU XXVII

Molécule	Région spectrale	Transition	ν_e	ω''	ω'	$\nu \text{ tête} - \nu_0$	$K'' \times 10^{17}$	$K' \times 10^{17}$	D''	D'
O ₂	$\lambda\lambda \text{ 1 757} - \text{4 374}$	$B^3\Sigma \longleftrightarrow X^3\Sigma$	49 844,8	1 568,33	710,14	2,0	128,1	26,3	5,09	0,95
	$\lambda\lambda \text{ 2 442} - \text{3 941}$	$B^3\Sigma \longrightarrow X^3\Sigma$	39 356,3	1 123,73	628,7	1,4	87,7	27,5	5,10	
SeO	$\lambda\lambda \text{ 2 923} - \text{3 930}$	$B^3\Sigma \longrightarrow X^3\Sigma$	33 375,9 ^a	907,08	519,24	1,1	71,4	23,4	(5,45)	
	$\lambda\lambda \text{ 2 927} - \text{3 943}$	$A^3\Sigma \longrightarrow X^3\Sigma$	33 304,7 ²	907,08	511,0		71,4		(5,45)	
TeO	$\lambda\lambda \text{ 3 075} - \text{3 879}$	$B^3\Sigma \longleftrightarrow X^3\Sigma$	29 504,3	796,0	370,1	0,7	58,7	12,7	2,71 ²	0,401

TABLEAU XXVIII

Molécule	Etat normal			Etat excité			r_e'' (Å)	$\frac{(\omega_2'')_{XO^2}}{(\omega')_{XO}}$	$\frac{(\omega_2')_{XO^2}}{(\omega')_{XO}}$
	ω_1''	ω_2''	ω_3''	ω_1'	ω_2'	ω_3'			
SO ₂	525	1 156	1 360	350	750	(1 110)	1,37 (*)	1,02	1,19
SO		1 123,73			628,7		1,489		
SeO ₂		917	1 173,2	247,9	657,9	781,8			
SeO		907,08			519,2		(1,60)	1,01	1,27
TeO ₂				209	546	677,7			
TeO		796,0			370,1		(1,67)		1,48
H ₂ O	1 615	3 670	3 795				0,97		
HO		3 568,4			3182,5		0,969	1,03	

(*) Wierl a obtenu cette valeur par la méthode de diffraction électronique.

celles qui correspondent à l'état normal ; deuxièmement, les distances r_e'' pour les molécules SO^2 et SO sont presque identiques. La molécule H_2O comme celle des bioxydes considérés a la forme d'un triangle isocèle. Les constantes moléculaires de H_2O et celles de la molécule OH ont été ajoutées au tableau XXVIII pour montrer que la fréquence de symétrie et la distance interatomique de H_2O ⁽¹⁶⁾ sont aussi très rapprochées de celles de OH ⁽¹⁷⁾. Les distances r_e'' des molécules SeO^2 et TeO^2 ne sont pas connues. Mais par analogie, elles ne doivent probablement pas être très différentes de celles des monoxydes correspondants.

Au point de vue de la théorie de la *valence*, les deux faits signalés plus haut sont spécialement importants, car ils permettent de tirer certaines conclusions concernant la liaison chimique du type $(x, 0)$ dans les oxydes du groupe du soufre. Avant de préciser ce point, considérons les travaux qu'on a faits sur la variation des fréquences de la liaison $\text{C} - \text{H}$ dans divers composés organiques et sur la détermination des distances interatomiques dans le cas des liaisons simple, double et triple pour des composés tels que le dichloréthane, le dichloréthylène, etc.. Les résultats de ces travaux se rapportent étroitement aux faits signalés plus haut dans les deux groupes des oxydes du soufre.

Kronig (*) a fait remarquer la constance approximative des fréquences vibratoires du groupement $(\text{C} - \text{H})$ où la liaison chimique entre les atomes est simple. Nous empruntons à cet auteur les données numériques reportées dans le tableau XXIX.

⁽¹⁶⁾ W. BAUMANN et R. MECKE. *Zeits. Phys.*, **81** (1933), 445 ; K. FRENDBERG et R. MECKE. *Zeits. Phys.*, **81** (1933), 465 ; R. MECKE. *Zeits. Phys.*, **81** (1933), 313.

⁽¹⁷⁾ WATSON. *Astrophys. Journ.*, **60** (1924), 145 ; JACK. *Proc. Roy. Soc.*, **115** (1927), 373 ; **118** (1928), 647 ; **120** (1928), 222.

(*) KRONIG. *The Optical Basis of the Theory of Valency*, 188.

TABLEAU XXIX

Molécule	HCN	C ² H ²	H ² CO	CH ⁴	CHCl ³	CHBr	C ² H ⁴	C ⁶ H ⁶
Fréquence vibratoire du groupement (C — H).	3 290	3 277	(2 945)	3 020	3 016	3 021	2 988	3 030

Le même physicien (**) insiste également sur le fait que les distances entre deux atomes de carbone d'une série de composés dépendent principalement de la liaison chimique. Ainsi on a trouvé 1,52, 1,32 et 1,22 Å comme distances entre les atomes de carbone qui forment respectivement des liaisons simple, double et triple.

Les résultats précédents nous permettent de conclure que dans un grand nombre de cas, la fréquence vibratoire et la distance interatomique dans une série de molécules homologues dépendent essentiellement de la liaison chimique, en d'autres termes de la *valence*. En étendant cette conclusion aux faits observés pour les bioxydes et monoxydes du groupe du soufre, on peut dire que les liaisons chimiques entre les atomes S et O, Se et O, Te et O sont les mêmes pour les bioxydes que pour les monoxydes. Il est bien connu d'après la chimie que la liaison entre les atomes du groupement (x, o) d'un bioxyde est double, c'est-à-dire que les atomes sont divalents. On en infère alors que la liaison des mêmes atomes dans le cas du monoxyde est aussi double. Comme en témoigne le tableau XXVIII, les fréquences de symétrie des bioxydes sont en général plus grandes que les fréquences des monoxydes. Ce fait semble indiquer que la liaison chimique entre les atomes est généralement plus forte dans les bioxydes que dans les monoxydes.

(**) KRONIG. *The Optical Basis of the Theory of Valency*, 187.

Parmi les bioxydes du groupe du soufre, l'ozone, O_3 est le seul qui occupe une position spéciale. On a généralement admis qu'il a une forme triangulaire équilatérale. S'il en est ainsi, la molécule doit avoir une fréquence vibratoire doublement dégénérée et une autre non dégénérée ; la première doit être active et la deuxième inactive en absorption ou en émission. Les résultats ⁽¹⁸⁾ expérimentaux, cependant, paraissent montrer qu'il existe trois fréquences de vibration actives en absorption. Il semble résulter de là que la configuration des noyaux de O_3 est triangulaire, mais non équilatérale. De nouveaux travaux semblent nécessaires pour éclaircir entièrement cette question.

Résumé. — Les spectres d'émission et d'absorption nouveaux de la molécule TeO ont été étudiés d'une façon aussi complète que possible. On a proposé une formule pour représenter les positions des bandes et fait une analyse partielle de la structure de rotation.

On a observé l'état de prédissociation dans le spectre de TeO . Les énergies de dissociation qui correspondent à l'état excité et à l'état normal ont été déterminées avec précision. Elles sont respectivement égales à 0,401 et 2,712 volts.

Des régularités remarquables entre les constantes moléculaires des monoxydes du groupe du soufre ont été mises en évidence.

Enfin, on a discuté la liaison chimique entre les atomes du type (x, o) dans les oxydes du groupe du soufre, par une méthode purement spectroscopique.

⁽¹⁸⁾ W. S. BENEDICT. *Phys. Rev.*, **43** (1933), 580 ; S. L. GERHARD. *Phys. Rev.*, **42** (1932), 622 ; G. HETTNER, R. POHLMANN et H. J. SCHUMACHER. *Zeits. Phys.*, **91** (1934), 372 ; A. JAKOWLEWA et V. KONDRATJEW. *Phys. Zeit. der Sowjetunion*, **1** (1932), 471 ; **9** (1936), 106.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étendu la connaissance des spectres de bandes du sélénium et du tellure dans la région ultra-violetle lointaine. Deux systèmes de bandes nouveaux du sélénium ont été observés, l'un appartenant à la molécule diatomique, Se^2 et l'autre probablement à la molécule polyatomique. Le spectre d'absorption nouveau du tellure se présente dans l'intervalle compris entre λ 1975 et 2495. La plupart des bandes qui se trouvent du côté des petites longueurs d'onde ont été classées en système et attribuées à la molécule diatomique Te^2 . L'état inférieur du système nouveau de Se^2 et celui de Te^2 sont comme les systèmes principaux de Se^2 et Te^2 , les états fondamentaux des molécules. Nous avons remarqué que les systèmes nouveaux étudiés violent la règle empirique de Mecke-Birge. Une anomalie semblable a été observée dans le cas de S^2 par Wieland, Wehrli et Miescher. On voit donc que les trois éléments, soufre, sélénium et tellure possèdent certains systèmes de bandes présentant une anomalie commune.

Nous avons découvert dans l'ultra-violet ordinaire deux systèmes de bandes d'absorption (systèmes A et B) de SeO^2 , et prolongé le système visible, originairement observé par G. N. Antonoff et E. J. Evans et par S. F. Evans, jusqu'à λ 3404. L'analyse de la structure de vibration a été faite dans les deux systèmes nouveaux, dont les distributions de bandes sont plus régulières et les têtes de bandes beaucoup plus nettes que pour le système visible. Asundi, Jan-Khan et Samuel ont indépendamment observé et analysé le système B de SeO^2 . Leurs résultats ont été discutés d'une façon assez

complète. Nous avons reconnu l'existence de nombreuses discordances entre le travail des physiciens hindous et le nôtre.

Nous avons également observé un spectre d'absorption de TeO^2 qui s'étend de la région visible jusqu'à l'ultra-violet ordinaire. La partie du spectre qui se trouve dans l'ultra-violet paraît la plus régulière, et pour cette partie une analyse de la structure vibratoire a été effectuée.

La comparaison de nos résultats sur les spectres de SeO^2 et TeO^2 avec ceux de SO^2 , nous a permis de mettre en évidence la variation régulière des propriétés en passant de SO^2 à TeO^2 . Nous avons aussi pu établir quelques régularités numériques entre les constantes moléculaires des bioxydes du groupe du soufre.

Grâce au pouvoir dispersif du grand réseau de Rowland, nous avons pu reconnaître d'une façon assez complète les structures vibratoire et rotatoire du spectre d'émission nouveau de la molécule diatomique SeO . En ce qui concerne le dédoublement des bandes de cette molécule dont l'analogue ne paraît pas exister dans les spectres des molécules O^2 , SO et TeO , nous avons proposé une interprétation, d'après laquelle, les doublets doivent être attribués à deux systèmes de bandes différents. A cause de l'enchevêtrement très compliqué des bandes de SeO , l'étude de l'effet isotopique est rendue très difficile. Un tel effet semble avoir été observé d'une façon encore provisoire dans les quelques bandes qui paraissent à peu près exemptes de superposition.

Nous avons découvert un système de bandes de TeO dans la région ultra-violette. Ce système a été observé en émission aussi bien qu'en absorption. Nous avons reconnu les structures de vibration et de rotation et constaté l'état de prédissociation de ce système. Grâce à la convergence rapide et au développement des bandes de la progression $v'' = 0$, l'énergie de dissociation de l'état excité et aussi celle de l'état normal de la molécule TeO ont été déterminées avec précision.

Comme dans le cas du groupe des bioxydes, nous avons pu observer comment varient lorsqu'on passe d'un élément à un autre, les propriétés spectroscopiques des monoxydes du groupe du soufre. Des variations régulières et remarquables ont été mises en évidence entre les constantes moléculaires de ce groupe. Enfin nous avons pu établir, par une discussion purement spectroscopique, l'identité de la liaison chimique entre les atomes du groupement (x, o) dans les monoxydes et les bioxydes correspondants.

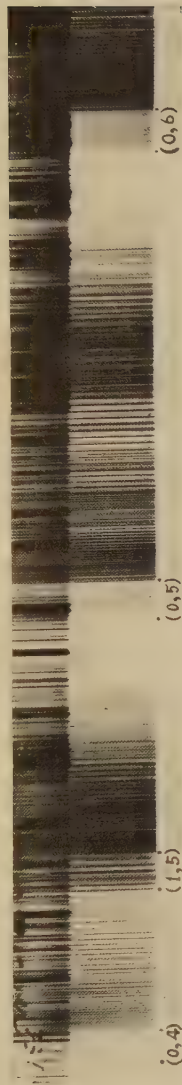
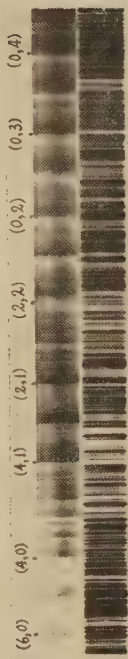
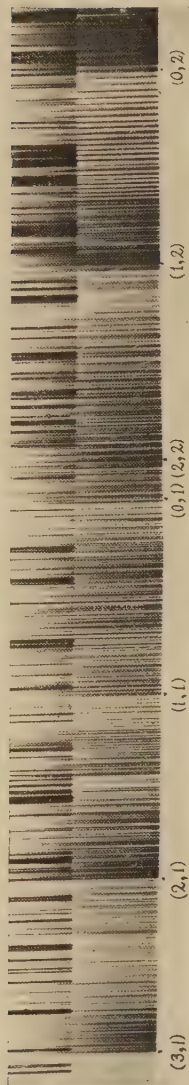
a) Bandes d'absorption de SeO_2 .b) Bandes d'émission de SeO_2 (Spectrogramme de réseau).c) Bandes d'émission de TeO .d) Bandes d'émission de TeO (Spectrogramme de réseau).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I

CHAPITRE PREMIER

Nouveaux systèmes de bandes du sélénium et du tellure dans l'ultra-violet lointain.

1. Introduction	5
2. Montage expérimental	6
3. Aspect général du nouveau spectre de bandes du sélénium	8
4. Structure vibratoire des nouveaux systèmes de bandes du sélénium.	9
5. Nouveaux systèmes de bandes du tellure	13
6. Structure vibratoire des nouveaux systèmes de bandes du tellure	14
7. Remarque	15
8. La règle empirique de Mecke-Birge et les nouveaux systèmes de bandes du sélénium et du tellure	17
9. Résumé.	19

CHAPITRE II

Spectres d'absorption des bioxydes de sélénium SeO_2 et de tellure TeO_2 .

1. Introduction	21
2. Montage expérimental	21
a) Préparation des tubes à SeO_2	21
b) Préparation des tubes à TeO_2	22
3. Aspect général du spectre de SeO_2	22
4. Remarque sur la dissociation de la molécule SeO_2	24
5. Les bandes du bioxyde de sélénium SeO_2 , , ,	26

	Pages
6. Structure de vibration des systèmes A et B de SeO^2	33
1) Système B	33
2) Système A	39
7. Discussion	44
8. Aspect général du spectre d'absorption du bioxyde de tellure TeO^2	49
9. Remarque sur la dissociation de la molécule TeO^2	50
10. Les bandes du spectre d'absorption de TeO^2	50
11. Structure de vibration du système de bandes de TeO^2	53
12. Régularités entre les constantes moléculaires des bioxydes du groupe du soufre	54
13. Résumé	56

CHAPITRE III

Spectre d'émission du monoxyde de sélénium SeO .

1. Introduction	58
2. Montage spectrographique	58
a) Montage du réseau	59
b) Réglage de température	60
3. Sources de lumière	64
a) Excitation par un oscillateur à ondes entretenues	64
b) Tube de Geissler de grande puissance	65
4. Réglage de la pression	70
5. Aspect général du spectre de SeO	71
6. Bandes nouvelles	73
7. Structure vibratoire des systèmes de bandes de SeO	77
8. Distribution d'intensité	83
9. Energie de dissociation	84
10. Effet d'isotopie de vibration	86
11. Structure de rotation	87
12. Discussion	89
13. Résumé	90

CHAPITRE IV

Spectre d'émission et d'absorption du monoxyde de tellure TeO .

1. Introduction	92
2. Montage expérimental	92

3. Aspect général du spectre de TeO	94
<i>a</i>) Spectre d'émission	94
<i>b</i>) Spectre d'absorption	95
4. Bandes nouvelles observées	96
5. Structure de vibration	98
6. Prédissociation	101
7. Energie de la dissociation de la molécule TeO	103
<i>a</i>) Méthode graphique de Birge	103
<i>b</i>) Méthode de Rydberg	105
8. Distribution d'intensité	107
9. Structure de rotation	108
10. Loi de force	112
11. Régularités spectroscopiques entre les monoxydes du groupe du soufre	114
12. Liaison chimique et constantes moléculaires	114
13. Résumé	119
CONCLUSION GÉNÉRALE	120

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'ozone atmosphérique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 mai 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

